

50376  
1973  
106

N° d'ordre 391

50376  
1973  
106

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

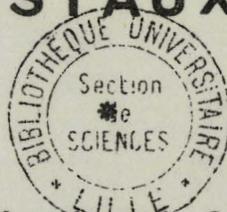
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

*par*

Marc DESCAMPS

\*

## QUELQUES PROBLEMES DE DESORDRE ET DE CORRELATIONS SPATIALES DANS LES CRISTAUX PLASTIQUES



Soutenue le 26 juin 1973 devant la Commission d'examen

*Membres du Jury*

M. DEPREZ

*Président*

M. FOURET

*Rapporteur*

M. BILLARD

*Examineur*

M. CRIBIER

*Membre invité*



030 026577 5

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,  
Directeur de l'Institut de  
Biologie Maritime et Régionale de  
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
M. FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes Parents.*

*Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Physique du Solide (Dynamique des réseaux) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dirigé par Monsieur le Professeur FOURET.*

*Je lui suis infiniment reconnaissant de m'avoir accueilli, et prodigué conseils et encouragements.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur DEPREZ qui a bien voulu accepter la présidence du jury ainsi que Monsieur le Professeur BILLARD qui a accepté d'en être membre.*

*Monsieur CREBIER, chef des services de Physique générale au C.E.A. m'a fait l'honneur de se déplacer pour juger ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements.*

*Monsieur H. FONTAINE m'a fait bénéficier de son expérience, je lui suis très reconnaissant de l'aide qu'il m'a apportée.*

*Je remercie Madame REMY de m'avoir aidé dans l'écriture des programmes.*

*Je tiens à remercier Mademoiselle KACZMAREK et Monsieur RAFFAUT qui se sont chargés avec compétence et gentillesse de la dactylographie et des croquis.*

*Mes ultimes remerciements vont à mes camarades du laboratoire et particulièrement à mes compagnons de route KEFREL et ODOU.*

*Suave, mari magno, turbantibus aequora ventis,  
E terra magnum alterius spectare laborem.*

*Lucrèce, II, 1.*

## INTRODUCTION

Notre travail a consisté en l'étude de quelques propriétés des cristaux "plastiques". Selon la terminologie de Timmermans, entrent dans la classification de "plastiques" les cristaux moléculaires qui possèdent en commun les propriétés suivantes :

- Leur température de fusion est très élevée par rapport à celle des autres cristaux moléculaires, alors que l'entropie de fusion est faible ( $\Delta S_f < 5$  cal./deg. mole).

- Leurs molécules sont généralement "globulaires" ou capables d'engendrer une sphère par rotation.

- Ils présentent tous avant d'atteindre la fusion une phase cristalline de symétrie élevée (généralement cubique) correspondant au désordre d'orientation des molécules sur leur site.

- L'entropie de transition correspondant au changement de phase est importante.

Notre intérêt s'est porté sur le passage à l'état de désordre orientationnel et l'effet de corrélations locales en phase haute température (H.T.). Nous n'avons étudié les cristaux plastiques que du point de vue de leurs propriétés statiques sans jamais envisager la dynamique des réorientations moléculaires.

Dans un premier temps nous nous sommes consacrés à l'étude statistique du changement de phase afin de nous aider à évaluer les paramètres intervenant dans une étude numérique d'un cristal plastique. Il nous a semblé utile, même en se limitant à l'approximation d'ordre zéro (approximation de Bragg - Williams dans l'étude des alliages) de reprendre rapidement le développement de la théorie. Afin de tester ce modèle, nous avons choisi d'étudier l'Adamantane (A.D.M.) qui a été examiné avec soin du point de vue expérimental ; sa molécule est rigide, fortement "globulaire" et prend dans la phase plastique un nombre limité d'orientations entre lesquelles il ne semble pas devoir subsister de fortes corrélations ; c'était un des cas les plus simples pour le calcul numérique.

Dans la phase plastique, les molécules effectuent des sauts de réorientation entre les minimums du potentiel. Pour une orientation don-

née, les vibrations de la molécule sont généralement de grande amplitude. Du point de vue radiocristallographique ce schéma se traduit par la décroissance rapide de l'intensité des réflexions sélectives avec l'angle de Bragg et l'existence d'un flux diffusé important. Les corrélations locales ont pour effet de moduler cette diffusion dans l'espace réciproque du cristal. Lors de l'étude de la structure et des propriétés physiques de la phase plastique du succinonitrile effectuée au laboratoire par H. Fontaine il est apparu sur les diagrammes de Laue des "anneaux" intenses présentant une certaine structure.

La deuxième partie de notre travail est la recherche de l'origine de cette diffusion. Le comportement de la molécule de succinonitrile est assez complexe : elle peut prendre un très grand nombre d'orientations et les groupements se réorientent l'un par rapport à l'autre dans la molécule elle-même ; de plus la molécule n'est pas "globulaire" ce qui implique l'existence de nombreuses incompatibilités stériques. Ce sont autant de paramètres dont il faut tenir compte dans l'étude de la diffusion des rayons X.

- CHAPITRE 1 -

TRANSITION ORDRE - DESORDRE DE ROTATION DANS L'ADAMANTANE

.....

## A - MODELE DE ISING POUR UN CRISTAL PLASTIQUE

En suivant le modèle de Frenckel {1} on admet que la "phase plastique" des cristaux moléculaires correspond à un désordre d'orientation, les molécules ne pouvant prendre qu'un nombre fini d'orientations discernables ; leurs propriétés caractéristiques sont celles d'un système désordonné (coefficient de dilatation faible en phase haute température (H.T.),  $\Delta S$  important à la transition). Un modèle de Ising à plusieurs positions d'équilibre semble donc bien adapté pour décrire une telle situation et évaluer l'importance de la part purement configurationnelle dans les propriétés des cristaux plastiques.

Amzel et Becka {2} ont déjà discuté l'existence et la position par rapport au point de fusion d'une transition de rotation ; cette discussion est faite en fonction du nombre d'orientations et du rapport entre une barrière d'orientation et une barrière de diffusion.

Dans le modèle qui suit nous nous intéressons uniquement à la transition de rotation.

### I - Modèle utilisé - Approximations

Le modèle de Ising est fondé sur l'hypothèse que le désordre s'installe de façon coopérative ; ceci rend nécessaire l'existence d'un peu de désordre dans la phase basse température (B.T.).

On suppose que le système est composé de N molécules, chacune pouvant prendre dans la phase ordonnée (B.T.), D orientations discernables. On entend par discernables, des orientations correspondant à des énergies d'interaction différentes. Une configuration {C} du système est fixée quand on connaît l'orientation de chaque molécule.

On admet que l'on peut écrire la fonction de partition sous la forme :

$$Z = z' \times z'' = z' \times \sum_{\{C\}} e^{-E_{INT}^{\{C\}} / k T}$$

où  $E_{INT}^{\{C\}}$  est la somme des énergies de paires pour une configuration donnée.

Dans l'expression des formules on se limite aux interactions entre proches voisins.

$$E_{INT} = \sum_{i=1}^D N_{ii} W_{ii} + \sum_{i \neq j} \frac{N_{ij}}{2} \omega_{ij} + \sum_{i \neq j} \frac{N_{ij}}{2} \frac{(W_{ii} + W_{jj})}{2}$$

$$i, j \in [1, D]$$

$N_{ij}$  est le nombre de paires de proches voisines en orientation  $i$  et  $j$  respectivement,  $W_{ij}$  l'énergie d'interaction correspondante.

On a posé  $2 \omega_{ij} = 2 W_{ij} - W_{ii} - W_{jj}$ .

Si l'on suppose que  $W_{ii} = W_{jj} = W \quad \forall i, j$   
 et que  $\omega_{ij} = W' \quad \forall i \neq j$

$$E_{INT}^{(C)} = \frac{\gamma N}{2} W + \sum_{i \neq j} \frac{N_{ij}}{2} W' = E_0 + N \{C\} W'$$

$\gamma$  est le nombre de voisines,  $\frac{\gamma N}{2}$  le nombre de paires de proches voisins.

$N \{C\}$  est le nombre de paires en orientation différente pour une configuration donnée du cristal  $\{C\}$ .

Nous verrons sur le cas de l'Adamantane que ces hypothèses effectuées habituellement sont très grossières du fait de la faible symétrie des cristaux plastiques en B.T.

Dans ces conditions :

$E_0$  représente l'énergie d'interaction pour le cristal parfaitement ordonné,

$\gamma W'$  est l'énergie gagnée par une molécule placée dans une orientation différente quand toutes les voisines sont dans l'orientation correspondant à l'ordre parfait. Cette énergie ne doit pas être confondue avec l'énergie d'activation gagnée transitoirement par la molécule pour que la réorientation puisse avoir lieu ; seule  $W'$  détermine la température de transition.

On exprime ensuite l'énergie de configuration au moyen de paramètres d'ordre :

- Pour chaque orientation un paramètre d'ordre à grande distance  $L_k$  tel que :

$$\frac{N_k}{N} = \frac{1 + L_k}{D}$$

et un paramètre d'ordre à courte distance  $\sigma_k$  tel que :

$$\frac{N_{kk}}{\frac{1}{2} \gamma N} = \frac{1 + \sigma_k}{D}$$

(pour  $D = 2$  on trouve les valeurs limites habituelles).

En utilisant les relations suivantes :

$$N = \sum_k N_k$$

$$\gamma N_k = 2 N_{kk} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^D N_{kj} \quad \forall k$$

on peut écrire : 
$$N \{C\} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} N_{jk} = \frac{\gamma N}{2} - \sum_{k=1}^D N_{kk} = \frac{\gamma N}{2D} \sum_{k=1}^D \sigma_k$$

Si l'on fait l'hypothèse de Bragg - Williams (B.W.) c'est à dire que l'ordre à courte distance ne provient que de l'ordre à grande distance et disparaît avec lui, on écrit :

$$\left( \frac{N_{kk}}{\frac{1}{2} \gamma N} \right) = \left( \frac{N_k}{N} \right)^2 \quad \text{soit} \quad \left( \frac{1 + \sigma_k}{D} \right) = \left( \frac{1 + L_k}{D} \right)^2$$

La fonction de partition s'écrit alors :

$$z''(W') = \sum_{\{C\}} \exp \left[ - \frac{W' \gamma N}{2D^2 k T} \sum_{i=1}^D (D - 1 - L_i^2) \right]$$

L'énergie de configuration dans l'approximation de B.W. ne dépend donc que des  $L_i$  et il est intéressant de regrouper les termes intervenant dans la fonction de partition d'une autre façon.

$$z'' = \sum z''(L_1, \dots, L_i, \dots, L_D)$$

où chaque terme dans la sommation est lui-même une somme sur toutes les configurations pour lesquelles il y a :

$$N_1 = \frac{N}{D} (1 + L_1) \text{ molécules en orientation } 1$$

$$\vdots$$

$$N_i = \frac{N}{D} (1 + L_i) \text{ molécules en orientation } i$$

Pour une configuration donnée (donc pour une ensemble donné de  $L_k$ ) il intervient  $\frac{N!}{N_1! \dots N_D!}$  termes correspondant à une même énergie donc :

$$z''(W') = \sum_{L_1} \dots \sum_{L_D} \frac{N!}{N_1! \dots N_D!} \exp \left[ - \frac{W' \gamma N}{2D^2 k T} \sum_{k=1}^D (D-1-L_k^2) \right]$$

On traite facilement un modèle de Ising à deux positions, on suppose pour cela que :

$$L_k = - \frac{L_1}{D-1} \quad \forall k \neq 1$$

En donnant un rôle particulier à l'orientation 1 qui est celle de l'équilibre en Basse température. Dans ce cas  $L_1$  est toujours positif

$L_i$  est toujours négatif ( $i \neq 1$ )

On suppose donc que bien que discernables les autres niveaux sont dégénérés donc :

$$z'' = \sum_{L_1} \frac{N!}{\left[ \frac{N(1+L_1)}{D} \right] \left[ \frac{N}{D} \left( 1 - \frac{L_1}{D-1} \right) \right]^{(D-1)}} \times \exp \left[ - \frac{W' \gamma N}{2D^2 k T} \left\{ (D-1)D - \frac{D L_1^2}{(D-1)} \right\} \right]$$

Pour  $N$  très grand  $\text{Log}(z'')$  tend vers le Logarithme du plus grand terme dans la sommation donc :

$$\frac{\text{Log}(z'')}{N} = \text{Log } N - \frac{1 + \overline{L_1}}{D} \text{Log} \frac{N(1 + \overline{L_1})}{D} - \frac{D-1}{D} \left[ 1 - \frac{\overline{L_1}}{D-1} \right]$$

$$\times \text{Log} \frac{N}{D} \left[ 1 - \frac{\overline{L_1}}{D-1} \right] - \frac{W' \gamma}{2D^2 k T} \left[ D(D-1) - \frac{D}{D-1} \overline{L_1^2} \right]$$

où  $\overline{L_1}$  est la valeur de  $L_1$  qui rend maximum le terme dans la sommation ; elle est donnée par :

$$\text{Log} \left[ \frac{1 + \overline{L}_1}{1 - \frac{\overline{L}_1}{D-1}} \right] = \frac{W' \gamma}{k T} \frac{\overline{L}_1}{(D-1)}$$

$\overline{L}_1 = 0$  est toujours solution (désordre complet).

Les autres solutions peuvent être trouvées numériquement à une température donnée quand  $W'$  est connu, figure (I, 1).

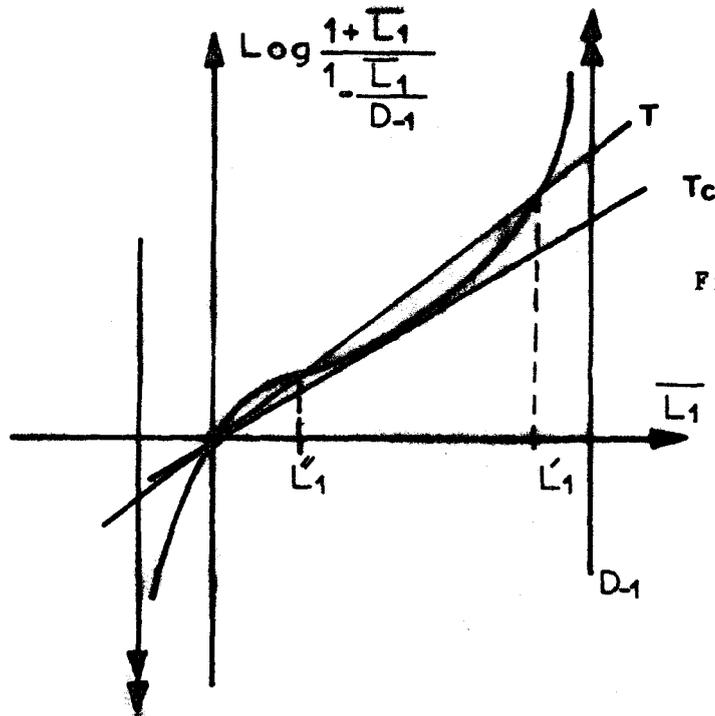


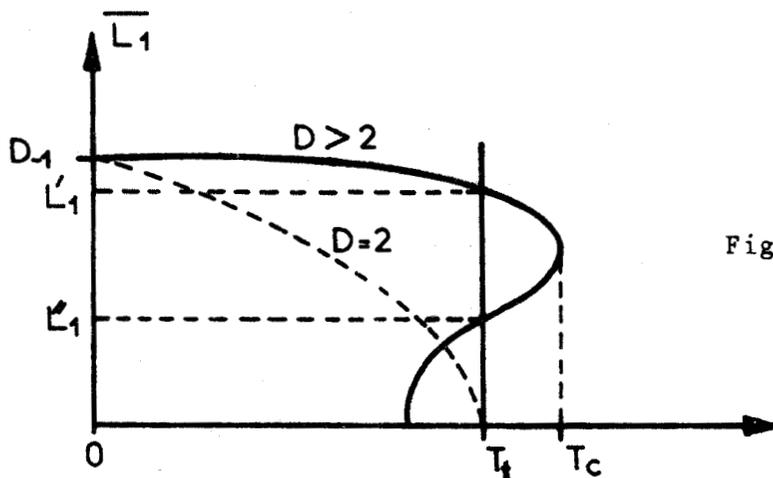
Figure (I-1)

Pour  $L_1$  la solution négative n'est pas à retenir d'après nos conventions.

Si  $D = 2$  la courbe est symétrique par rapport à la verticale et il n'y a qu'une racine positive (Transition du 2<sup>ème</sup> ordre).

Si  $D > 2$  il y a 0, 1, ou 2 racines positives selon la valeur de la température.

Les valeurs de  $L_1$  qui sont solutions peuvent être représentées approximativement sur la figure (I, 2), celle qui rend minimum l'énergie libre de configuration  $F'' = -k T \text{Log} (z'')$  décrit la phase stable à une température  $T$  donnée.

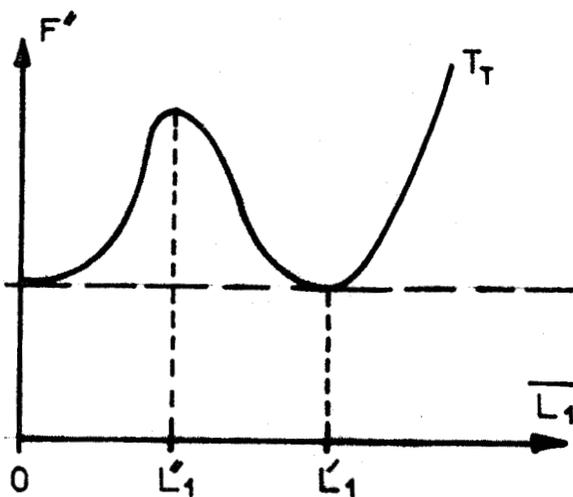


Figure(I-2)

Au dessus de  $T_T$   $\overline{L}_1 = 0$  est la solution stable -

pour  $T < T_T$   $L'_1$  est la solution,  $L''_1$  correspond à un maximum de l'énergie.

pour  $T = T_T$   $L'_1$  et 0 sont les solutions possibles (Transition du 1<sup>er</sup> ordre) figure (I, 3).



Figure(I-3)

Pour effectuer une étude réaliste, il est nécessaire de tenir compte de la variation de  $W'$  en fonction du volume. Cette variation est importante, l'application numérique du chapitre suivant le montre nettement.

Lennard - Jones et Devonshire {3} ont introduit cette idée pour la première fois dans leur théorie de la fusion (dans le cas d'une barrière de diffusion).

Nous supposons comme eux que  $W'$  varie en fonction du volume suivant la

$$\text{loi } W' = W'_0 \left( \frac{v_0}{v} \right)^\ell .$$

Cette variation étant due essentiellement aux forces de répulsion à courte portée en  $\frac{1}{r^{12}}$  ; on peut prendre  $\ell = 4$ .

La transition décrite dans la théorie est du 1<sup>er</sup> ordre si  $D$  est supérieur à 2, ceci entraîne une discontinuité dans le volume (une dilatation importante est constatée expérimentalement) par conséquent  $W'_+ \ll W'_-$  où  $W'_+$  est le gain d'énergie immédiatement au dessus de la température de transition, et l'on supposera que  $W'_+ \neq 0$ .

On voit donc que l'énergie de configuration rentrant dans l'exponentielle de la fonction de partition  $z''$  dépend explicitement du paramètre d'ordre  $L_1$  et de  $\frac{W'}{kT}$ , or la valeur d'équilibre  $L_1$  est fonction uniquement de  $\frac{W'}{kT}$ , par conséquent l'énergie de configuration dépend implicitement du volume par l'intermédiaire de  $W'$ .

## II - Variations des grandeurs de configuration à la transition

### Variation d'entropie

La différence entre l'entropie de configuration en haute et basse température a pour valeur :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf.}} &= S_{\text{H.T.}} - S_{\text{B.T.}} \\ &= N_k \text{Log } D + N_k \frac{(1 + L'_1)}{D} \text{Log} \frac{(1 + L'_1)}{D} + \\ &\quad + N_k \frac{(D - 1 - L'_1)}{D} \text{Log} \frac{D - 1 - L'_1}{D(D - 1)} \end{aligned} \quad (1)$$

où  $L'_1$  est la valeur du paramètre d'ordre avant la transition en B.T.

Si l'on suppose que  $L'_1 = D - 1$  c'est à dire que l'ordre est parfait avant la transition on a la formule approximative :

$$\Delta S_{\text{conf.}} \approx Nk \log D \quad (2)$$

Cette valeur ne correspond pas à la variation d'entropie réelle. Elle suppose par ailleurs que le désordre est total en phase H.T. (correspond à l'approximation de B.W.). Les corrélations en phase H.T. ont pour effet de diminuer cette valeur.

La deuxième partie de la formule (1) permet d'évaluer l'entropie de mise en désordre progressive dans la phase B.T.

(2) représente le maximum de l'entropie de configuration.

#### Coefficient de dilatation

La variation du coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) à la transition est importante. Dans la phase plastique  $\alpha$  est de l'ordre de grandeur de celui des liquides ( $\sim 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ ). Il est possible d'évaluer la variation  $\Delta\alpha$  à la transition en adaptant le calcul de Fowler et Guggenheim à propos des alliages {4}.

Le principe de calcul est le suivant :

La variation de pression  $\Delta P$  peut être obtenue à partir de l'énergie libre de configuration :

$$\Delta P = - \left[ \frac{\partial F''_{\text{H.T.}}}{\partial V} - \frac{\partial F''_{\text{B.T.}}}{\partial V} \right]_T$$

par définition, le coefficient cubique de dilatation est  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

le coefficient de compressibilité isotherme est :

$$\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\frac{\alpha}{\chi} = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{donc} \quad \left( \frac{\partial [\Delta P]}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\alpha}{\chi} \right)_{\text{H.T.}} - \left( \frac{\alpha}{\chi} \right)_{\text{B.T.}}$$

En supposant que  $\chi_{H.T.} = \chi_{B.T.} \left( \frac{\partial [\Delta P]}{\partial T} \right)_V \neq \frac{\Delta \alpha}{x}$   
on trouve :

$$\Delta \alpha = - \frac{2 \times N W'^2}{D (D - 1)^2 k T^2} \left[ \frac{D}{L (1 + L) (D - 1 - L)} - \frac{1}{L^2} \times \log \frac{(1 + L) (D - 1)}{D - 1 - L} \right]$$

## B - ETUDE DE LA TRANSITION DE L'ADAMANTANE

Le modèle précédent ramène l'étude de la transition de phase dans un cristal plastique à l'influence de deux paramètres :

$YW'$  : énergie gagnée par une molécule après une réorientation (en phase B.T.)

$D$  : nombre de puits discernables (en B.T.).

Pour mettre en évidence les approximations qui sont contenues dans le choix et dans l'utilisation de ces paramètres nous avons cherché un cristal plastique typique, dont la molécule soit très symétrique et rigide, et dont l'énergie de réseau soit essentiellement d'origine Van der Waals sans liaisons hydrogènes ni interactions dipolaires. Il fallait de plus que la transition soit nettement marquée (1<sup>er</sup> ordre), à température suffisamment élevée pour ne pas être gêné par les effets quantiques.

C'est pourquoi nous avons étudié l'Adamantane et testé le modèle sur ce cristal.

### I - Propriétés physiques de l'Adamantane

L'Adamantane possède la symétrie tétraédrique ( $\bar{4}_3$  m), elle comprend six groupes  $CH_2$  reliés deux à deux par des plans de symétrie et quatre groupes C H reliés par des opérations  $\bar{4}$  de même axe (figure (I, 5)).

Les atomes de carbone des groupes  $CH_2$  se trouvent sur les axes  $\bar{4}$ , les atomes d'hydrogène de ces groupes se trouvent dans les plans de symétrie.

Les atomes de carbone et d'hydrogène des groupes C-H se situent sur les axes d'ordre (3) ; {5}.

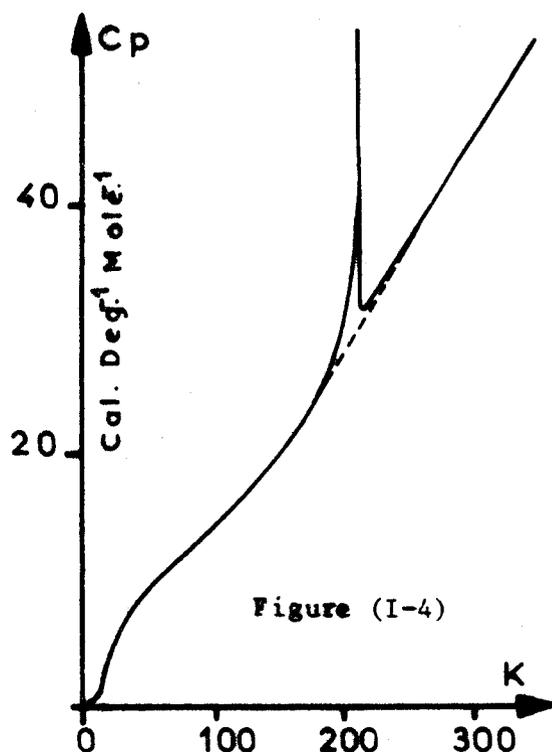
La forme générale de la molécule est presque sphérique. La température de fusion de l'Adamantane est 270° C.

La structure de l'Adamantane a été étudiée la première fois à température ambiante par Giacomello puis par Nowacki (1945) {6}, {7}.

Ils ont montré que les molécules d'Adamantane forment un réseau cubique face centrée de paramètre  $a = 9,43 \text{ \AA}$  et proposé un modèle ordonné fondé sur le groupe spatial non centrosymétrique  $F\bar{4}3m$ .

Chang et Westrum (1960) {8} ont découvert que l'Adamantane subit une transition à 208 K, accompagnée par une importante variation d'entropie isotherme de 3,87 Cal/Deg.mole, la courbe de chaleur spécifique est indiquée sur la figure (I, 4).

Une étude de résonance magnétique nucléaire faite en 1960 par Mc Call et Douglass {9} indique que la structure à température ambiante est désordonnée ; la valeur importante de l'entropie de transition permet de le prévoir également.



L'étude de la structure a été reprise en 1964 par Nordman et en 1965 par Lucas {10} et {11} :

- Dans la forme basse température, les molécules d'Adamantane forment un réseau quadratique corps centré appartenant au groupe spatial  $P\bar{4}2_1C$  avec deux molécules par maille et ayant pour dimensions :

$$a = 6,64 \text{ \AA} , \quad c = 8,87 \text{ \AA} ;$$

- En ce qui concerne la forme haute température on obtient de bons résultats avec un modèle désordonné dans lequel les quatre carbones liés aux groupements méthine (C-H) sont distribués au hasard entre deux orientations distinctes à  $90^\circ$  l'une de l'autre par rotation autour d'un axe joignant deux carbones méthylènes ( $CH_2$ ) opposés. De cette façon, en moyenne, les quatre carbones (C-H) sont situés aux sommets d'un cube ; la nature de ce désordre est indiquée sur la figure (I, 6).

Le modèle désordonné forme un réseau cubique face centrée appartenant au groupe spatial centrosymétrique  $Fm\bar{3}m$ .

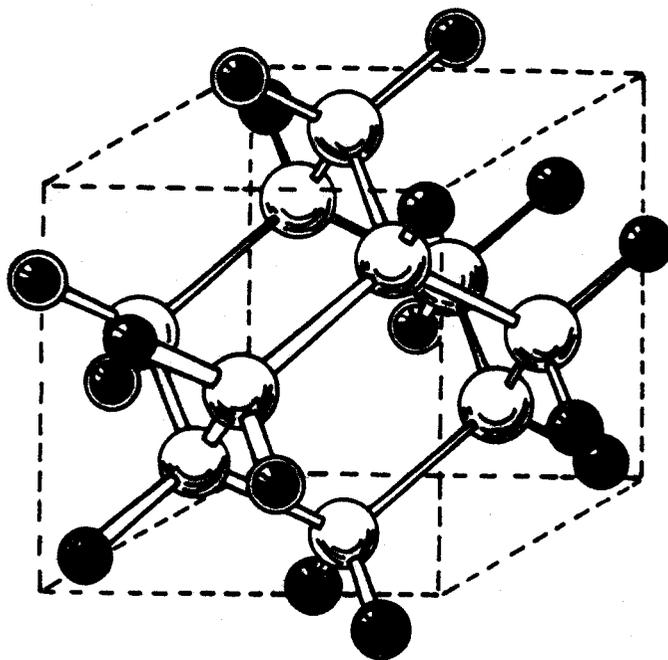


Figure (1 - 5) Molécule d'Adamantane  
(symétrie  $\bar{4}3m$ )

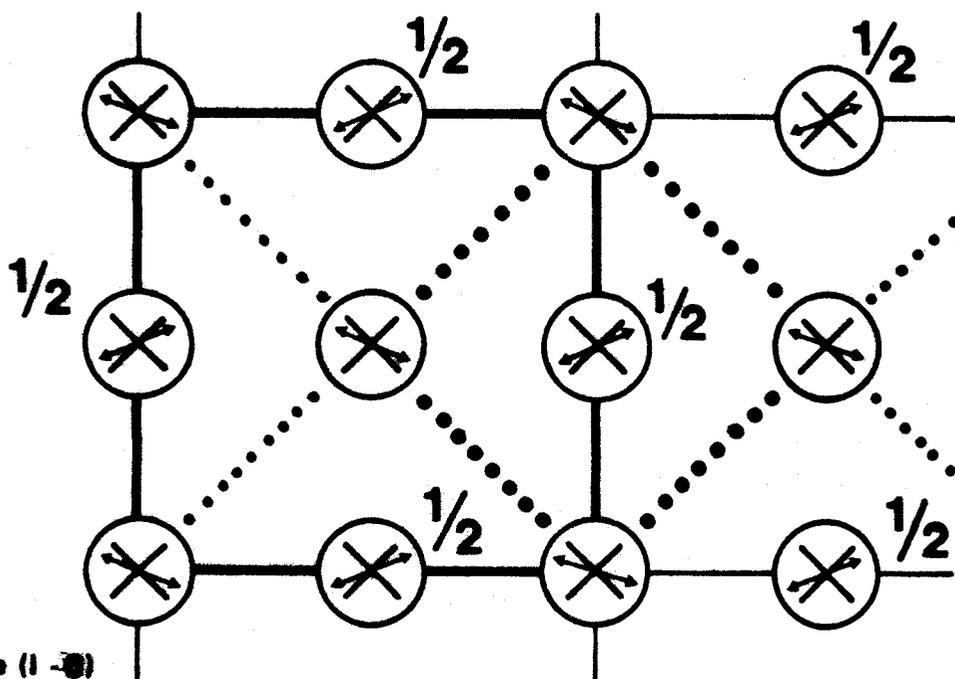


Figure (1 - 6)

— Cubique (H.T)

••• Quadratique (B.T)



indique l'orientation des groupements CH<sub>2</sub> en phase quadratique.



indique les deux orientations possibles des groupements CH<sub>2</sub> en phase cubique



$$a = 9,45 \text{ \AA} \text{ et } Z = 4 \quad (a_{\text{quad.}} = a_{\text{cub.}} / \sqrt{2})$$

Pendant la transition un des axes cubiques est réduit de 6 % et devient l'axe  $\vec{C}$  alors que les positions des molécules sur le plan qui lui est perpendiculaire restent inchangées.

Une étude récente faite par Stockmeyer {12}, {13} au moyen de la diffusion inélastique des neutrons a montré que le désordre est dynamique avec une fréquence de réorientation de l'ordre de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

## II - Etude des paramètres déterminant la transition de phase

Les paramètres qui guident la transition prennent leur valeur en phase ordonnée ; les calculs d'incrément d'énergie et de barrière de potentiel, la recherche des puits discernables, peuvent être réalisés en calculant la valeur de l'énergie d'interaction d'une molécule qui tourne avec ses voisins immobiles.

### a) calcul de l'énergie de réseau

Dans l'Adamantane les énergies d'interactions entre molécules différentes sont essentiellement de type Van der Waals. Kitaigorodsky {14} a montré qu'elles sont bien représentées par une relation analytique ne faisant intervenir que les distances entre les centres des atomes. Celle-ci a pour expression (potentiel atome - atome de Buckingham).

$$V(r) = a e^{-br} - c r^{-6}$$

où les coefficients a, b, c caractérisent la paire d'atomes. L'énergie de réseau s'obtient en sommant ces potentiels pour toutes les paires d'atomes de différentes molécules.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(r_{ij})$$

La portée d'un tel potentiel étant faible il est suffisant de limiter la somme aux proches voisins.

En dépit de l'approximation contenue dans le choix de cette fonction potentielle, Liquori et Giglio {15} ont retrouvé avec précision la structure de l'A.D.M. pour la phase B.T. en calculant l'énergie de ré-

seau en fonction des paramètres de la maille quadratique (a et c) et de l'angle  $\psi$  qui représente une rotation de la molécule autour de l'axe  $\vec{C}$ .

Les interactions H-H, C-C, et C-H doivent être prises en considération. Les coefficients qui, dans le travail de Liquori et Giglio ont donné le meilleur accord avec l'expérience, sont les suivants :

H-H		H-C	
a =	6,6 $10^3$ kcal/mole	a =	31,4 $10^3$ kcal/mole
b =	4,08 kcal/mole	b =	4,2 kcal/mole
c =	49,2 kcal/mole	c =	121 kcal/mole

C-C	
a =	237 $10^3$ kcal/mole
b =	4,32 kcal/mole
c =	298 kcal/mole

Nous avons regardé si un tel potentiel pouvait rendre compte d'un minimum métastable dans la phase basse température.

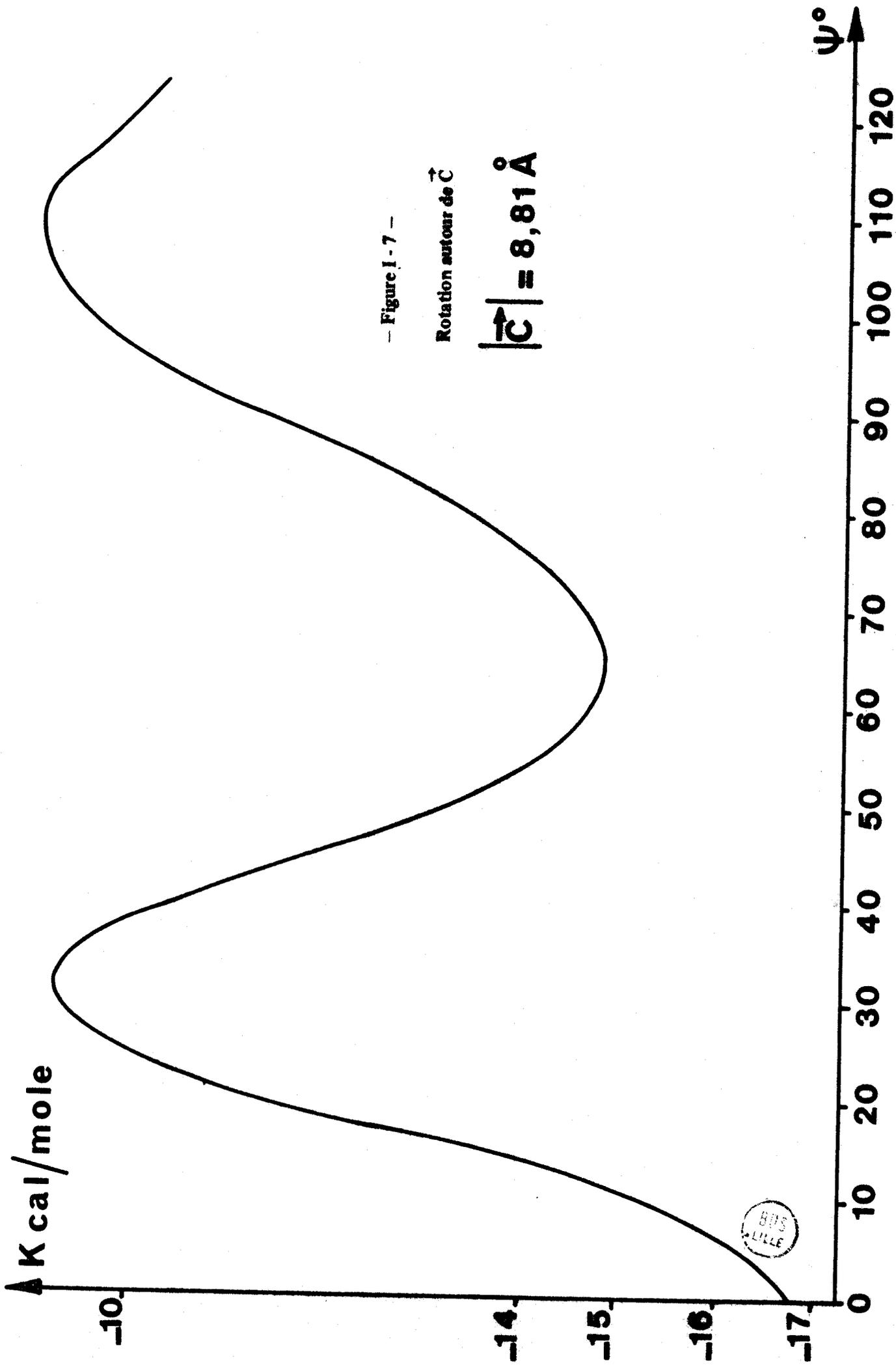
Nous avons fait subir à la molécule rigide une rotation autour de l'axe  $\vec{C}$  par pas de  $5^\circ$  dans l'intervalle  $[0^\circ, 180^\circ]$ , en partant de la position d'équilibre en B.T.

Le voisinage reste dans la position d'équilibre correspondant à cette phase. Les coordonnées atomiques de départ sont celles données par Donohue {16}.

Pour chaque position les distances interatomiques avec les molécules 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> voisines, ont été calculées ainsi que les énergies correspondantes (la sphère d'influence a alors environ 12 Å de rayon).

L'énergie totale est obtenue en sommant tous les termes d'interaction par paires à l'aide d'un programme écrit pour l'ordinateur Gama M 40.

La courbe donnant la variation de l'énergie en fonction de l'angle de rotation de la molécule est donnée sur la figure (I, 7).



- Figure 1-7 -

Rotation autour de  $\vec{C}$

$$|\vec{C}| = 8,81 \text{ \AA}$$

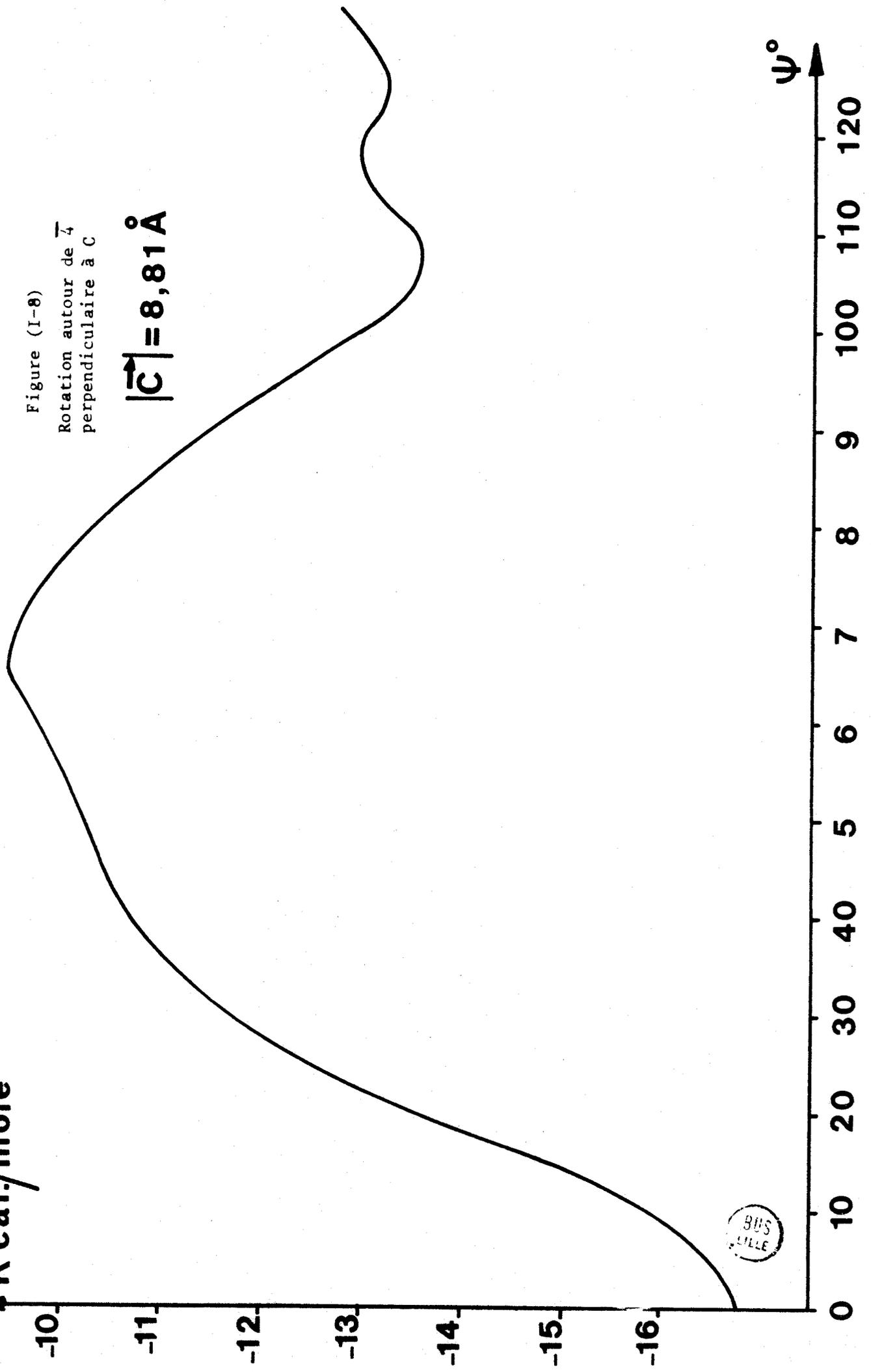
BUS  
LILLE

$\Delta K$  cal./mole

Figure (I-8)

Rotation autour de  $\bar{4}$   
perpendiculaire à C

$$|\bar{C}| = 8,81 \text{ \AA}$$



On retrouve à 1 % près (précision de Liquori) la position du minimum pour une énergie de - 16,75 kcal/mole.\*

Il existe un autre minimum à 65° du premier pour une énergie de - 14,8 kcal/mole. Soit un gain d'énergie entre ces deux positions de 1,95 kcal/mole. Une barrière située à environ 30° de la position d'équilibre sépare ces deux puits, l'énergie d'activation correspondante est de l'ordre de 7 kcal/mole au dessus du niveau d'énergie de la position stable.

La structure de la phase cubique suggère de chercher des puits de potentiel en faisant tourner la molécule autour des deux axes ( $\bar{4}$ ) de la molécule, perpendiculaires à  $\bar{C}$ , la position de ces axes étant celle de la phase quadratique, figure (I, 8).

Dans les deux cas, un deuxième puits existe pour une rotation de 105° environ. Le gain d'énergie correspondant est de l'ordre de 3 kcal/mole, valeur supérieure à la précédente, ce qui n'est pas étonnant puisque le réseau est quadratique. L'énergie d'activation est toujours de 7 kcal/mole au dessus du niveau le plus bas.

Bien entendu par symétrie, pour une rotation de 180° on retrouve le puits d'énergie la plus basse.

b) Calcul de l'énergie de réseau à partir de la chaleur de sublimation

La valeur expérimentale la plus directement liée à l'énergie de réseau est la chaleur latente de sublimation au zéro absolu. On peut en déduire l'énergie de réseau à l'aide d'un calcul élaboré par Kitaigorodsky {14} et qui figure avec des modifications dans {17}.

\* Bien que Liquori n'ai pas donné les valeurs des énergies de réseau, il figure sur une courbe la valeur de - 33,8 kcal/mole qui doit être prise pour le double de l'énergie de réseau.

Par rapport à des mesures de chaleur latente à la température T l'énergie de réseau à 0° K s'exprime par :

$$\phi_0 = -L_S + 4RT + E'_{0 \rightarrow T} - \frac{9}{8} N_k \theta_D - \Delta H_{0 \rightarrow T}$$

$L_S$  : chaleur latente de sublimation à T° K.

Elle a été mesurée à 333,3 K par Bratton et Szilard {18}.

Ils donnent la valeur corrigée à 208,6° K

$$L_S = 14,9 \text{ kcal/mole}$$

$E'_{0 \rightarrow T}$  : Chaleur de vibration interne à T° K

Nous avons calculé la chaleur spécifique liée aux vibrations internes en utilisant les fréquences calculées par Snyder et Schachtachneider {19} en phase quadratique.

$$E'_{0 \rightarrow T} = \int_0^T \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\text{osc}} dT \quad \text{où} \quad C_{\alpha}^{\text{osc}} = k \left[ \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right]^2 \times \frac{1}{2 \text{sh}^2 \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT} \right)}$$

une intégration donne  $E'_{0 \rightarrow 208,61 \text{ K}} = 0,78 \text{ kcal/mole}$ .

$\Delta H_{0 \rightarrow T}$  : variation d'enthalpie

Westrum {8} donne  $\Delta H_{0 \rightarrow 208,61 \text{ K}} = 3,1 \text{ kcal/mole}$ .

$\theta_D$  : Température de Debye à 0° k (# 180°)

Donc  $\phi_0 = -16 \text{ kcal/mole}$ .

Kitaigorodsky {14} a calculé l'énergie de réseau au moyen d'un potentiel de Buckingham en supposant que la molécule tourne librement. Pour ce faire, il utilise les valeurs moyennes  $\overline{r^{-6}}$  et  $\overline{e^{-br}}$ .

La valeur trouvée pour l'énergie de réseau est  $\phi = -11 \text{ kcal/mole}$ .

En comparant les valeurs trouvées avec cette méthode aux mesures de chaleur latente corrigées, on peut voir si l'hypothèse de la libre rotation est bonne.

Kitaigorodsky compare la valeur précédente à une mesure de chaleur latente communiquée par R. Kaishev :  $L = 12,7 \text{ kcal/mole}$ . Il conclut que l'hypothèse n'est pas mauvaise.

Les valeurs de Bratton et Szilard ont été publiées depuis et sont différentes.  $\phi_0$  est très comparable aux valeurs indiquées sur les figures (I, 7 et 8).

Il faut tirer une autre conclusion :

La molécule d'Adamantane occupe la plupart du temps une orientation déterminée, ce qui correspond au modèle de Frenkel.

c) Etude numérique lors d'une dilatation

Il est intéressant de suivre l'évolution des puits de potentiel pendant une dilatation du cristal afin de déterminer ceux qui sont susceptibles de donner lieu à une réorientation en H.T.

Lors de la transition de phase l'accroissement de volume correspond à un allongement suivant  $\vec{C}$  de 6 %. L'accroissement dans les directions perpendiculaires à cet axe étant très faible (à peine 1 %).

Au moyen de l'ordinateur on peut effectuer une dilatation le long de l'axe  $\vec{C}$  jusqu'à obtenir le paramètre de la maille cubique. On effectue un calcul d'énergie identique au précédent en faisant tourner la molécule autour de  $\vec{C}$  (on suppose que la molécule ne se déforme pas) pour différentes valeurs de  $(C)$  variant entre 8,8 Å et 9,4 Å.

Pour  $C = 9,4$  Å, les résultats sont indiqués sur la figure (I, 9). Le gain d'énergie devient très faible  $\approx 0,7$  kcal/mole. Cet effet est dû uniquement à la dilatation puisque les molécules voisines sont restées en position ordonnée de la phase B.T. ( $\psi = 9^\circ$ ).

L'énergie d'activation est alors égale à 5,6 kcal/mole au dessus du niveau le plus bas.

L'énergie correspondant au puits le plus bas vaut - 15,4 kcal/mole. Les minimums s'écartent mais ils ne prennent pas des positions situées à  $90^\circ$  l'une de l'autre comme en phase H.T.

Les valeurs obtenues après la dilatation ne peuvent être prises exactement pour celles de la phase H.T. Dans cette phase, il faudrait étudier la réorientation d'une molécule dans un voisinage désordonné qui respecte en moyenne la symétrie cubique et transforme tous les axes (4)

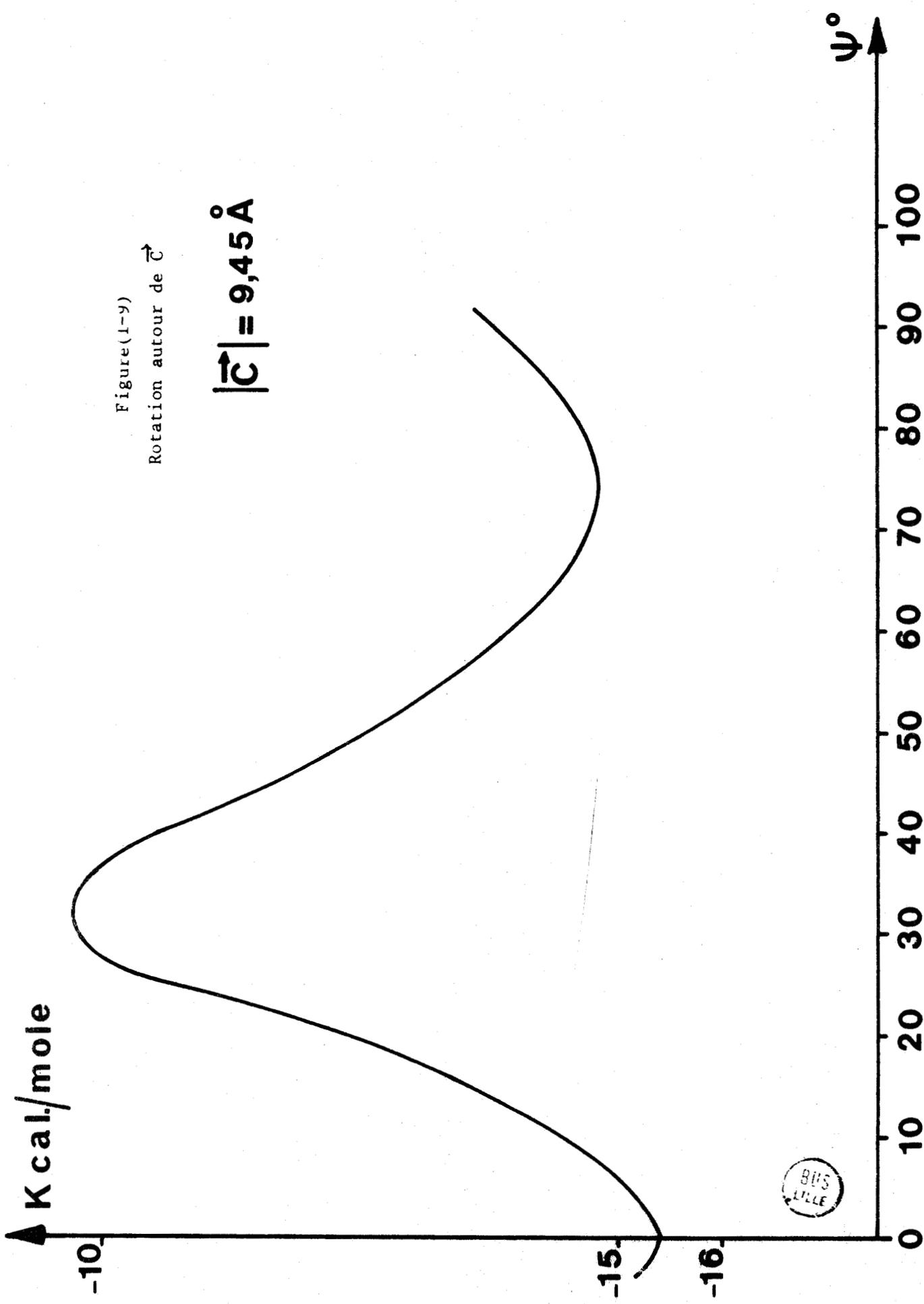


Figure (1-9)  
Rotation autour de  $\vec{C}$

$$|\vec{C}| = 9,45 \text{ \AA}$$



en axes (4).

L'énergie de réseau obtenue de cette façon permettrait d'évaluer la variation lors de la transition qui est expérimentalement de 0,8 kcal/mole.

La variation que l'on a obtenu par la simple dilatation est de 1,4 kcal/mole ; il est très probable que le réseau cubique réel minimise son énergie pour une valeur inférieure à - 15,4 kcal/mole.

### III - Discussion et utilisation des résultats dans le cadre d'un modèle de Ising

Des calculs effectués précédemment on peut dire que l'accord est bon sur la valeur de l'énergie à l'équilibre.

La précision sur les énergies d'activation est certainement plus faible car, lors de la réorientation, la part attractive des liaisons H-H est importante et les coefficients intervenant dans la forme de Buckingham sont moins bien adaptés à cette situation.

Les valeurs obtenues sont quand même comparables aux résultats des mesures de R.M.N. (Mc Call et Douglass { 9 }) : énergie d'activation = 6 kcal/mole.

Les résultats précédents montrent que l'hypothèse des minimums métastables en phase (B.T.) est vérifiée et, permettent d'évaluer D (il ne faut tenir compte que des puits dont les positions ne se déduisent pas par une opération de symétrie de la molécule).

Si A représente la position stable en (B.T.), si B, C et D représentent les niveaux métastables obtenus respectivement par rotation autour de  $\vec{C}$  et des deux axes qui lui sont perpendiculaires, les gains d'énergie sont :

A - B # 2 kcal/mole

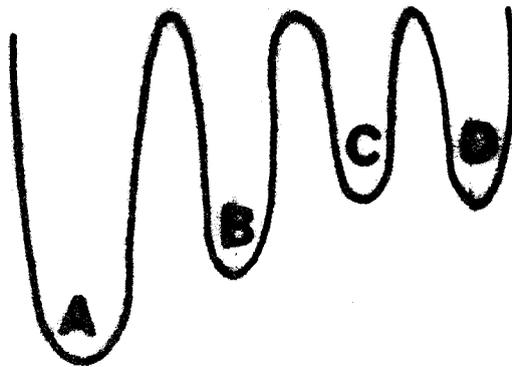
A - C # 3 kcal/mole

A - D # 3 kcal/mole

B - C # 1 kcal/mole

B - D # 1 kcal/mole

Les puits C et D bien que de même énergie ne se désuissent pas par des opérations de symétrie.



Dans le développement du modèle précédent nous avons fait l'hypothèse que les orientations discernables étaient séparées, du point de vue énergie, par des gains égaux, ceci nous a permis d'introduire uniquement deux paramètres. Sur le cas concret de l'Adamantane on voit que ce n'est pas vérifié.

Pour pouvoir utiliser les résultats de la théorie il faut des valeurs "efficaces" de  $D$  et  $\gamma W'$ .

- $D$  est égal au nombre de puits :  $D = 4$
- La valeur de  $\gamma W'$  ne peut être déduite simplement des calculs d'énergie ; il est préférable de l'adapter à un résultat de mesure, la température de transition par exemple.  
Avec  $D = 4$  la température de transition  $T_T = 208$  K conduit à  $\gamma W' \neq 1100$  cal/mole.  
Le paramètre d'ordre avant la transition vaut :

$$L'_1 = 2,9$$

De façon générale, pour un gain d'énergie donné, l'approximation de Bragg - Williams conduit à une température de transition trop élevée. Il est vraisemblable que :

$\gamma W'$  "effectif" pour  $D = 4$  est supérieur à 1100 cal/mole.

### Variation d'entropie

La valeur maximale de  $\Delta S$  (configuration) est alors :

$$\Delta S_{\text{conf.}} = Nk \text{ Log } 4 \approx 2,77 \text{ cal/deg.mole}$$

La valeur à retrancher pour tenir compte d'un début de désordre en phase quadratique est (1) :

$$\Delta S_{\text{des.}} \approx 0,8 \text{ cal/deg.mole}$$

On ne peut évaluer ce qui correspond aux corrélations à courte portée en phase cubique. Celles-ci sont probablement assez faibles car il n'y a pas d'empêchements stériques marqués et la molécule ne porte pas de dipôles. Nous supposons que :

$$\Delta S_{\text{cor.}} \approx 0$$

La structure des deux phases étant différente avec une dilatation importante à la transition, les fréquences des vibrations externes diminuent, il en résulte une augmentation d'entropie.

Pour établir une comparaison entre expérience et théorie il faut évaluer cette contribution.

Si l'on suppose que de part et d'autre du point de transition les vibrations ainsi que les librations sont harmoniques, les fonctions thermodynamiques peuvent être calculées à l'aide d'une moyenne sur le spectre de fréquence  $g(\omega)$  qui est normalisé de la façon suivante :

$$\int_0^{\omega_L} g(\omega) d\omega = 1$$

où  $\omega_L$  est la plus grande fréquence du spectre total.

Puisque l'on peut supposer que la molécule est rigide et possède six degrés de liberté, l'entropie due aux vibrations externes s'é-

crit :

$$S = 6 Nk \int_0^{\omega_L} \left[ \frac{\hbar \omega}{2 kT} \coth \frac{\hbar \omega}{2 kT} - \log \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2 kT} \right\} \right] g(\omega) d\omega$$

Nous avons utilisé les spectres calculés par Luti {20} en phase quadratique et cubique ; la différence d'entropie correspondante calculée à 208,61 K est :

$$S_{\text{vib.}}^{\text{cub.}} - S_{\text{vib.}}^{\text{quad.}} = \Delta S_{\text{vib.}} \# 2 \text{ cal/deg.mole}$$

La variation totale d'entropie s'estime de la façon suivante :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{conf.}} - \Delta S_{\text{des.}} - \Delta S_{\text{cor.}} + \Delta S_{\text{vib.}}$$

$$\# 4 \text{ cal/deg.mole}$$

$$\Delta S_{\text{expérimental}} = 3,87 \text{ cal/deg.mole}$$

Il faut noter l'importance de  $\Delta S_{\text{vib.}}$  dans le bilan ; il serait donc illusoire de déduire le nombre de puits discernables en assimilant  $\Delta S_{\text{expérimental}}$  à  $Nk \log D$ .

Variation du coefficient de dilatation

La valeur calculée à l'aide des paramètres précédents est :

$$\alpha_{\text{H.T.}} - \alpha_{\text{B.T.}} = \Delta \alpha \# 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

expérimentalement {21}

$$\alpha_{\text{B.T.}} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{H.T.}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

La valeur calculée fixe une valeur minimum pour le coefficient cubique de dilatation en phase plastique ; dans son calcul, on a tenu compte uniquement de la variation de configuration.

## CONCLUSION

Les transitions de phase des cristaux plastiques sont liées aux réorientations des molécules.

Ces réorientations qui ont lieu après la transition, correspondent à des puits de potentiel de la phase ordonnée dont les niveaux sont plus élevés que ceux de la position stable. Ces puits sont souvent plus de deux. Les "gains d'énergie" d'un puits à l'autre n'ont pas tous la même valeur.

Dans le cas de l'Adamantane que nous avons étudié numériquement, les interactions s'expriment aisément à l'aide d'un potentiel de Buckingham. On peut alors rechercher la position des puits en (B.T.) et leur énergie, évaluer les énergies d'activation et suivre le potentiel du cristal lors d'une dilatation analogue à celle de la transition. L'énergie de réseau obtenue de cette façon est en bon accord avec les valeurs déduites des mesures de chaleur de sublimation.

D'un point de vue théorique les transitions ordre - désordre sont traitées à l'aide d'un modèle de Ising. On ne peut malheureusement étudier avec suffisamment de précision que des modèles correspondant à deux positions ( $D = 2$  dans le cas des alliages ou des spins) et à un gain d'énergie unique.

Si l'on veut utiliser ce modèle comme l'ont fait Amzel et Becka il faut effectuer un grand nombre d'approximations inhérentes aux propriétés des cristaux plastiques auxquelles s'ajoutent celles qui sont nécessaires pour résoudre le modèle de Ising lui-même (approximation de Bragg Williams par exemple).

Nous avons tenté de mettre en évidence toutes ces approximations en les confrontant à la réalité du problème physique.

Si un tel modèle peut rendre compte d'une transition du premier ordre, on ne peut espérer en déduire une évaluation précise de la température de transition. Il peut rendre cependant de grands services dans la compréhension du phénomène et pour l'évaluation numérique des discontinuités à la transition ( $\Delta S$ ,  $\Delta \alpha$ ).

Nous pensons qu'il est inutile d'améliorer la précision relative au modèle de Ising lui-même (en utilisant la méthode quasi-chimique par exemple) si l'on ne peut introduire plus de paramètres et les relier à la réalité.

CHAPITRE II

DIFFUSION DES RAYONS X PAR LE SUCCINONITRILE

.....

A - FORMULES GENERALES DE LA DIFFUSION DANS UN CRISTAL PLASTIQUE

La diffusion loin des réflexions de Bragg dans un cristal présentant un désordre d'orientation, a plusieurs origines :

- l'agitation thermique d'une part
- le désordre proprement dit et les corrélations spatiales entre les orientations des molécules d'autre part.

Le calcul de la diffusion au moyen de la théorie des ondes thermiques dans le cas des cristaux moléculaires de molécules rigides les plus simples met en oeuvre une procédure extrêmement complexe qui est loin d'être utilisable quand les molécules présentent des degrés de liberté d'orientation. Amoros {1} a mis au point une méthode qui permet de reconnaître l'origine thermique de la diffusion dans un cristal moléculaire. Dans le cadre de cette méthode on suppose que les molécules vibrent indépendamment l'une de l'autre de façon isotrope ; l'on ne tient pas compte des librations ni du désordre d'orientation ni des corrélations. Le pouvoir diffusant par molécule en un point de l'espace réciproque fixé par le vecteur de diffusion  $\vec{S}$  se présente alors sous la forme de la fonction D.F.T. (Transformée de Fourier différence).

$$I_{D.F.T.} = |F_0|^2 - |F_T|^2$$

$F_0$  est le facteur de structure de la molécule à l'équilibre et  $F_T$  est le facteur de structure à  $T^\circ$  K corrigé du facteur de Debye - Waller (D.W.) isotrope de translation.

Nous allons reprendre l'évaluation de l'intensité diffusée dans un cristal moléculaire de façon à généraliser la formule précédente au cas du cristal plastique. Nous serons amenés à utiliser un certain nombre d'approximations que nous préciserons au fur et à mesure. Le formalisme du calcul est inspiré de Guinier {2} et Fournet {3}.

L'atome  $j$  de la molécule  $m$  dans la position instantanée repérée par le vecteur  $\vec{R}_m + \vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m$  diffuse une onde d'amplitude :

$$A_e(S) f_j^m(S) e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{R}_m + \vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m)}$$

$A_e$  : amplitude diffusée par un électron libre dans les conditions de l'expérience.

$f_j^m$  : facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ .

$\vec{S}$  : vecteur de diffusion  $\vec{S} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ ,  $\vec{s}_0$  et  $\vec{s}$  respectivement vecteurs unitaires dans la direction de l'onde incidente monochromatique ( $\lambda$ ) et de l'onde diffusée.

L'amplitude de l'onde diffusée par le cristal s'écrit :

$$A(\vec{S}) = A_e(S) \sum_m e^{i2\pi\vec{S} \cdot \vec{R}_m} \left\{ \sum_j f_j^m e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{r}_j^m + \vec{u}_j^m)} \right\}$$

Le terme entre crochets est le facteur de structure moléculaire instantané  $F_m$ .

L'intensité instantanée :

$$I(S) = I_e(S) \sum_m \sum_p F_m F_p^* e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)}$$

Dans le calcul de l'intensité observée on suppose que pendant le temps d'une vibration le nombre de molécules en saut est négligeable. La moyenne doit être prise à deux niveaux : pour une orientation donnée sur les vibrations puis sur les différentes orientations, en supposant que ces prises de moyenne sont indépendantes.

$$\overline{I(\vec{S})} = I_e(S) \sum_m \sum_p \sum_j \sum_k f_j^m f_k^p e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{r}_j^m - \vec{r}_k^p)} e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p)}$$

Dans un premier temps nous ne tenons compte, comme Amoros, que des vibrations de translation, en supposant qu'elles sont isotropes et indépendantes (nous reviendrons sur cette hypothèse) on écrit alors en effectuant le développement limité habituel :

$$e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p)} \neq e^{-2\pi^2 \left[ \vec{u}_s^m - \vec{u}_s^p \right]^2} \quad \forall j, k \text{ où } \vec{u}_s^m = \vec{u}^m \cdot \vec{S}$$

si  $m \neq p$   $\left[ \vec{u}_s^m - \vec{u}_s^p \right]^2 = 2 \vec{u}_s^{m2}$  puisque les vibrations sont indépendantes.

si  $m = p$   $\left[ \vec{u}_s^m - \vec{u}_s^p \right]^2 = 0$  ( $\vec{u}_s^m = \vec{u}_s^p$ )

Nous pouvons grouper à part les termes tels que  $m = p$  soit :

$$I_e \sum_m \sum_j \sum_k f_j^m f_k^m e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{r}_j^m - \vec{r}_k^m)} = N I_e \overline{F_o^2}$$

(N = nombre de molécules du cristal).

Les termes restants s'écrivent :

$$I_e(S) \sum_{m \neq p} \sum_j \sum_k f_j^m f_k^p e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{r}_j^m - \vec{r}_k^p)} e^{-4\pi^2 \vec{u}_s^2} e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \quad (1)$$

Il convient d'évaluer la moyenne sur les orientations des molécules soit :

$$I_e(S) \sum_{m \neq p} \sum_j \sum_k \int_{\Omega_m} \int_{\Omega_p} F_m(\Omega_m, \vec{S}) F_p^*(\Omega_p, \vec{S}) e^{-4\pi^2 \vec{u}_s^2} P^2[\Omega_m, \Omega_p] d\Omega_m d\Omega_p e^{i2\pi\vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)}$$

$\Omega$  caractérise les angles d'Euler d'un repère lié à la molécule par rapport à un repère du cristal.

La densité de probabilité double  $P^2[\Omega_m, \Omega_p]$  peut s'écrire à l'aide de la probabilité conditionnelle sous la forme :

$$P^2[\Omega_m, \Omega_p] = P^1(\Omega_m) \times P^2[\Omega_p / \Omega_m, \vec{r}]$$

$p^2 \left[ \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right]$  désigne la densité de probabilité de l'orientation  $\Omega_p$ , quand on sait que la molécule  $m$  telle que  $\vec{r} = \vec{R}_p - \vec{R}_m$  a l'orientation  $\Omega_m$ .

$P^1(\Omega)$  est la densité de probabilité de l'orientation  $\Omega$ , nous supposons qu'elle est la même pour toutes les molécules.

Les relations entre  $P^1$  et  $p^2$  s'expriment par :

$$\int p^2 \left[ \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right] P^1(\Omega_p) d\Omega_p = P^1(\Omega_m) \quad (1 \text{ bis})$$

(1) s'écrit alors :

$$I_e(S) \sum'_m \sum'_{p \neq m} \int \left\{ e^{-2\pi^2 \bar{u}_s^2} F_m(\Omega_m, \vec{S}) P^1(\Omega_m) \right. \\ \left. \times \int_p F_p^*(\Omega_p, \vec{S}) e^{-2\pi^2 \bar{u}_s^2} p^2 \left( \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right) d\Omega_p \right\} d\Omega_m e^{+i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)}$$

$F_m(\Omega_m, \vec{S})$  est le facteur de structure moléculaire pour l'orientation  $\Omega_m$ .

Pour tenir compte du fait que  $p^2 \left( \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right)$  tend vers  $P^1(\Omega_p)$  quand  $\vec{r}$  tend vers l'infini il est intéressant d'écrire :

$$p^2 \left( \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right) = P^1(\Omega_p) - \left[ P^1(\Omega_p) - p^2 \left( \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right) \right]$$

le dernier terme évoquant la corrélation entre les orientations.

Si l'on pose  $F_T = F e^{-2\pi^2 \bar{u}_s^2}$ , (1) devient :

$$I_e(S) \sum'_m \sum'_{p \neq m} e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \left| \overline{F_T(\vec{S})} \right|^2 \\ - \sum'_m \sum'_{p \neq m} \int \int F_T(\Omega_m) P^1(\Omega_p) \left[ P^1(\Omega_m) - p^2 \left( \frac{\Omega_p}{\Omega_m}, \vec{r} \right) \right] F_T^*(\Omega_p) d\Omega_m d\Omega_p \\ \times e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)}$$

mais :

$$I_e \sum'_m \sum'_{p \neq m} e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \left| \overline{F_T(\vec{S})} \right|^2$$

$$= I_e \left\{ \sum'_m \sum'_{p \neq m} e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \right\} \left[ \overline{F_T(\vec{S})} \right]^2 - NI_e \left[ \overline{F_T(\vec{S})} \right]^2$$

Finalement l'intensité diffusée se présente donc comme la somme des trois termes suivants :

◦ Le premier  $I_e(\vec{S}) \left\{ \sum'_m \sum'_{p \neq m} e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)} \right\} \left| \overline{F_T(\vec{S})} \right|^2$  (2)

C'est l'intensité diffractée par le cristal moyen, affaiblie du terme de Debye - Waller (D.W.) à la température T.

◦ Le second  $NI_e(\vec{S}) \left\{ \overline{F_o^2(\vec{S})} - \left| \overline{F_T(\vec{S})} \right|^2 \right\} = D(\vec{S})$  (3)

C'est le terme de diffusion que l'on observe dans le cas d'un cristal désordonné, présentant de l'agitation thermique (dans le cadre des hypothèses précisées auparavant) s'il n'y a pas de corrélations entre les orientations moléculaires. Il est intéressant de remarquer que ce terme peut s'écrire de la manière suivante :

$$\left\{ \overline{F_o^2(\vec{S})} - \left| \overline{F_o(\vec{S})} \right|^2 \right\} \times \left\{ \left| \overline{F_o(\vec{S})} \right|^2 - \left| \overline{F_T(\vec{S})} \right|^2 \right\}$$

La première partie correspond au désordre d'orientation, la deuxième à l'agitation thermique. Dans le cas d'un cristal ordonné on retrouve la D.F.T.

◦ Le troisième :

$$- NI_e \sum'_{p \neq 0} \int \int F_T(\Omega_m) P^1(\Omega_m) \left[ P^1(\Omega_p) - P^2(\Omega_p/\Omega_m, \vec{r}) \right] F_T^*(\Omega_p) d\Omega_m d\Omega_p$$

$$\times e^{i2\pi \vec{S} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_p)}$$
 (4)

exprime l'effet des corrélations corrigé du D.W.

L'expression de ce terme montre que par inversion on ne peut obtenir directement la fonction de corrélation : il est donc nécessaire d'établir un modèle.

Utilisation de la formule dans le cas des librations

De façon générale  $\vec{u} = \vec{u}_{\text{vib.}} + \vec{u}_{\text{lib.}} = \vec{u}_{\text{vib.}} + (\theta \wedge \vec{r})$

La moyenne sur les termes de vibration prend la forme suivante :

$$\left[ \vec{S} (\vec{u}_j^m - \vec{u}_k^p) \right]^2 = \left[ \vec{u}_s^m - \vec{u}_s^p + (\theta^m \wedge \vec{r}_{j_s}^m) - (\theta^p \wedge \vec{r}_{k_s}^p) \right]^2$$

où  $\vec{\theta}^m$  est le vecteur rotation relatif à la molécule m.

- pour  $m \neq p$   $(\theta^m \wedge \vec{r}_{j_s}^m) \cdot (\theta^p \wedge \vec{r}_{k_s}^p) = 0$  (librations indépendantes)

- pour  $m = p$   $\vec{u}_s^m = \vec{u}_s^p$ , mais pour les librations il faut distinguer dans une même molécule les déplacements de deux atomes différents (bien qu'ils soient de même amplitude angulaire).

Pour l'écriture de l'intensité diffusée ceci ramène dans le terme correspondant à  $m = p$  (soit  $F_0^2(\vec{S})$ ) le facteur multiplicatif

$$e^{-4\pi^2 \left\{ \left[ \vec{\theta}^m \wedge \vec{r}_{j_s}^m \right] - \left[ \vec{\theta}^m \wedge \vec{r}_{k_s}^m \right] \right\}^2}$$

dans l'hypothèse où vibrations et librations sont indépendantes.

Nous avons effectué nos calculs de diffusion en tenant compte de ce terme et en le négligeant, la différence, même pour des librations importantes, est très faible (# 1 %) et négligeable dans le cadre de nos approximations. Bien entendu, dans tous les termes qui sont affaiblis par le coefficient de Debye - Waller il faut tenir compte des librations.

Nous avons envisagé d'effectuer le calcul de diffusion en tenant compte des corrections de Willis et Pawley (4) (différencier la longueur de la corde et de l'arc pour les librations de grande amplitude) ; en fait il ne faut en tenir compte qu'au niveau d'un nouveau raffinement de la structure.

Remarque à propos des termes de Diffusion qui ne tiennent pas compte des corrélations

Les variations de  $|\overline{F}_O|^2$ ,  $|\overline{F}_T|^2$  et de leur différence  $D(\vec{S})$ , sont esquissées sur la figure (II, 1).

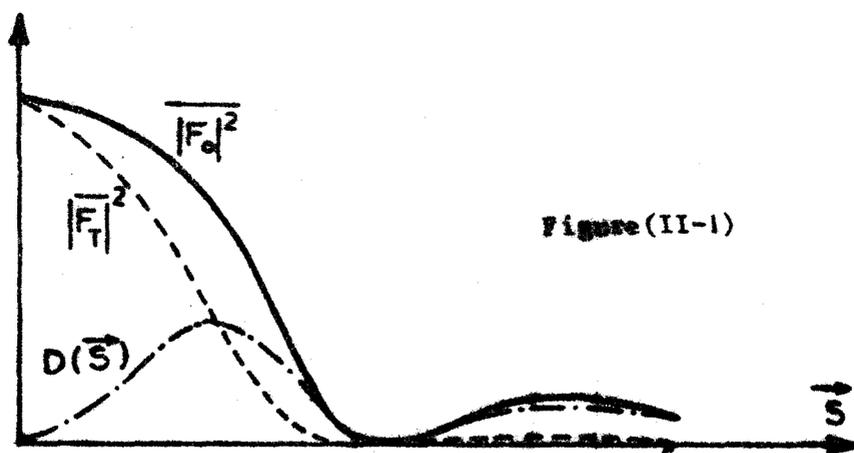


Figure (II-1)

Pour  $\vec{S}$  assez grand, le facteur de D.W. rend  $|\overline{F}_T|^2$  négligeable devant  $|\overline{F}_O|^2$ , la fonction  $D(\vec{S})$  a alors des valeurs voisines de celles de  $|\overline{F}_O|^2$ .

Les modulations du facteur de structure moléculaire dans l'espace réciproque sont dictées par la forme de la molécule et son orientation dans la maille. On peut dire grossièrement, que, si la molécule est peu développée selon une direction de l'espace directe,  $F_O$  est "étalé" dans la direction réciproque de celle-ci.

## B - ETUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR LE SUCCINONITRILE

### I - Structure du Succinonitrile

Le Succinonitrile ( $N \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv N$ ) possède une phase cristalline plastique entre la température de transition  $T_t = 233^\circ K$  et la température de fusion  $T_f = 331^\circ K$ . Du point de vue cristallographique la phase plastique a été étudiée pour la première fois par Finback ({5}, {6}) ; à température ambiante le succinonitrile appartient au système cubique centré de paramètre  $a = 6,37 \pm 0,08 \text{ \AA}$  avec deux molécules par maille cubique. La décroissance rapide de l'intensité des réflexions avec l'angle de Bragg et l'existence d'un flux diffusé important ne permettent d'observer sur les diagrammes Debye Scherrer qu'un nombre restreint de raies.

Plus récemment des études de relaxation diélectrique {7}, de résonance magnétique nucléaire {8} et de diffusion Rayleigh {9} ont mis en évidence la réorientation des molécules dans le cristal entre différentes positions d'équilibre.

H. Fontaine a effectué une étude détaillée de la structure. Le nombre restreint de réflexions observables rendant impossible une détermination de la structure uniquement par diffraction des rayons X il a localisé les positions d'équilibre possibles de la molécule sur son site par l'étude de la polarisation des raies Raman ({10}, {11}, {12}).

Le Succinonitrile appartient au groupe d'espace  $m 3 m$ .

Il existe dans la phase plastique un équilibre thermodynamique entre les trois configurations moléculaires suivantes :

- isomère trans de symétrie  $C_2h$  (Les deux groupements  $C \equiv N$  sont dans le plan de symétrie) dans la proportion de 20 % fig. (II, 2 et 3).
- isomères gauches  $G_1$  et  $G_2$  de symétrie  $C_2$  fig. (II, 4 et 5) ( $G_1$  et  $G_2$  se déduisent de l'isomère trans par rotation de  $\pm \frac{2\pi}{3}$  de l'un des groupements  $C \equiv N$  par rapport à l'autre autour de la liaison centrale  $C - C$ ) 40 % chacun.

Les positions d'équilibre de la molécule sur son site sont les suivantes :

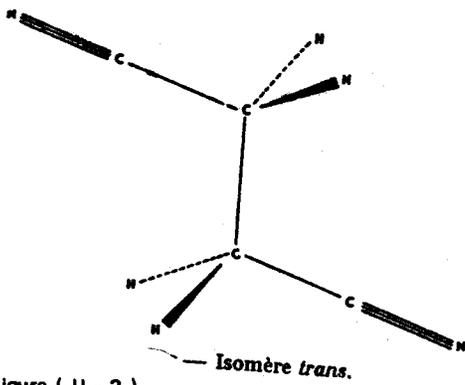


Figure ( II - 2 )

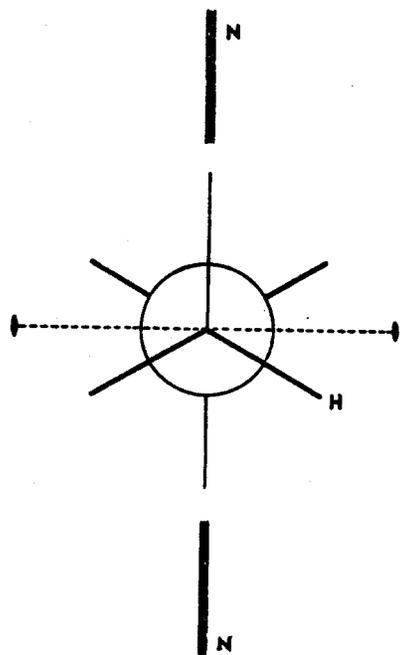


Figure ( II - 3 )

— Projection de la molécule *trans* sur un plan perpendiculaire à la liaison centrale C — C.

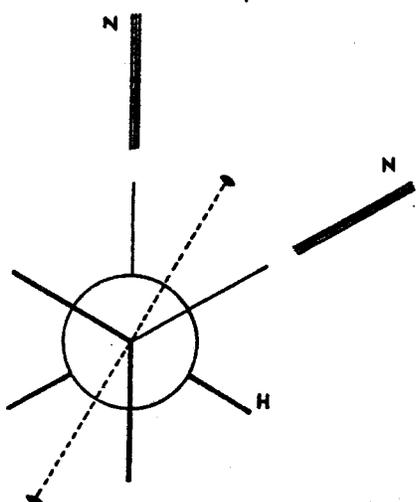


Figure ( II - 4 )

— Projection de la molécule gauche  $G_1$  sur un plan perpendiculaire à la liaison centrale C — C.

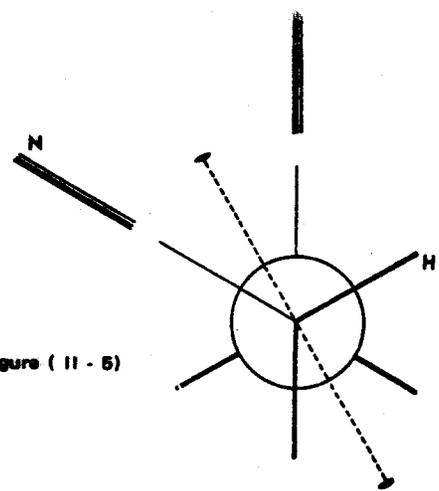


Figure ( II - 5 )

— Projection de la molécule  $G_2$  sur un plan perpendiculaire à la liaison centrale C — C.

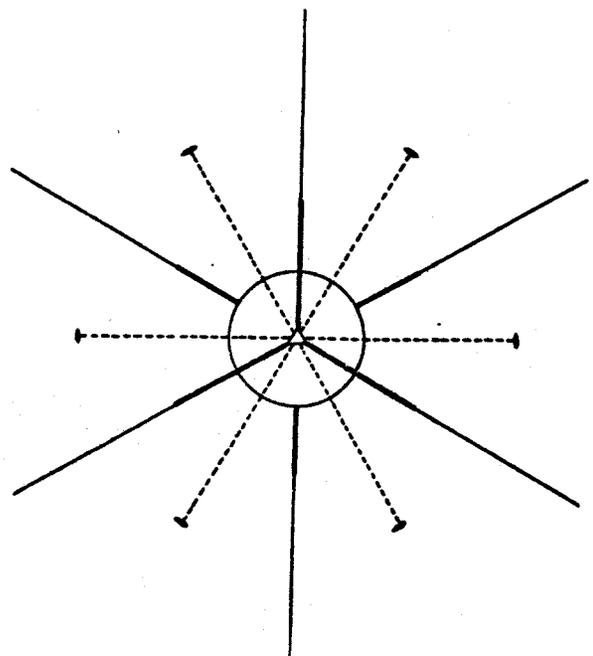


Figure ( II - 6 ) Projection sur le plan (111) des positions d'équilibre des différents isomères



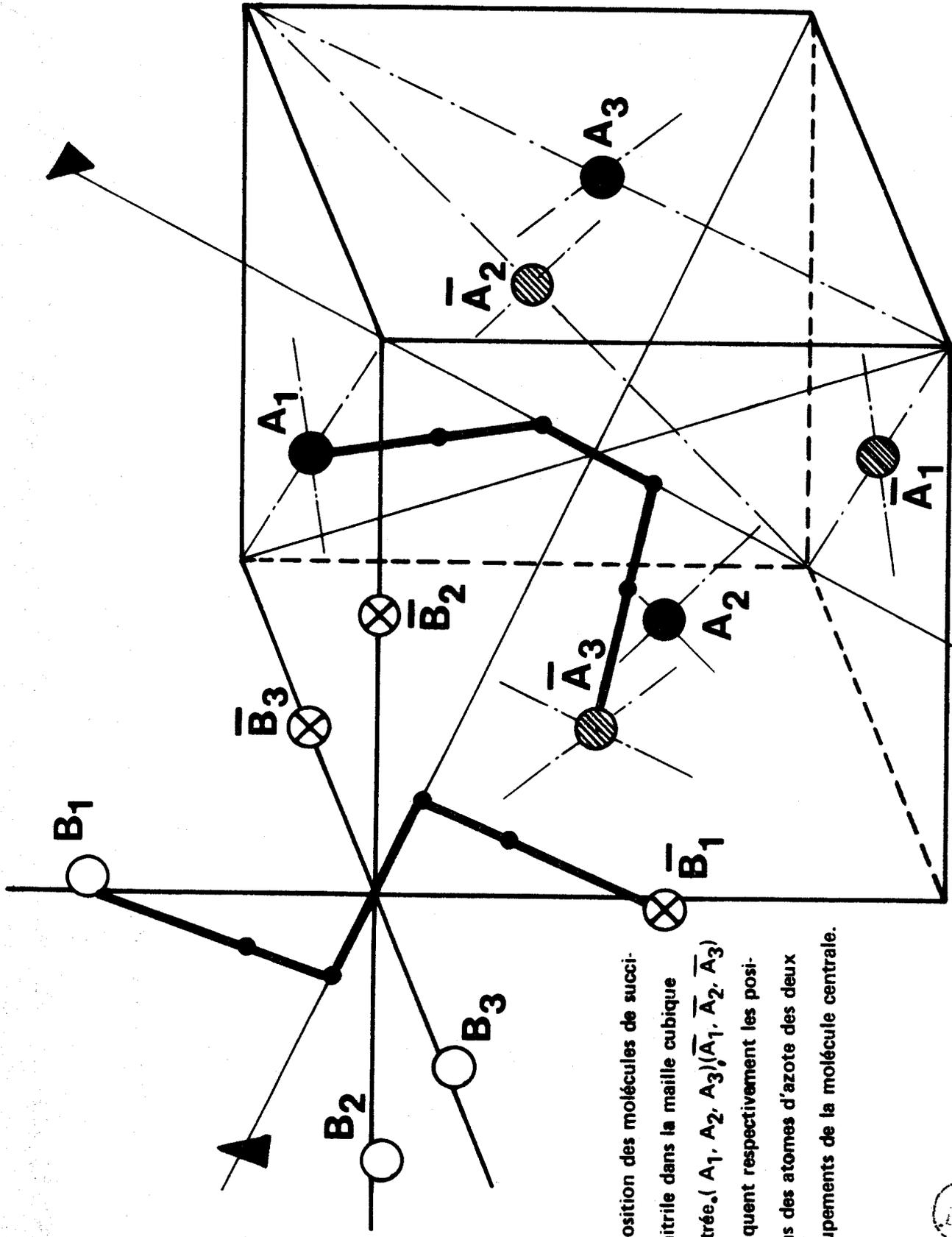


Figure ( II - 7 )

Disposition des molécules de succinonitrile dans la maille cubique centrée. (  $A_1, A_2, A_3, \bar{A}_1, \bar{A}_2, \bar{A}_3$  ) indiquent respectivement les positions des atomes d'azote des deux groupements de la molécule centrale.



- la molécule peut orienter sa liaison centrale C - C suivant les quatre axes d'ordre 3 de la maille.
- chaque isomère peut occuper autour de l'axe d'ordre 3 qui coïncide avec la liaison centrale, trois positions d'équilibre se déduisant l'une de l'autre par rotation de  $\frac{2\pi}{3}$  fig. (II, 6).

Sur son site chaque isomère peut s'orienter suivant douze positions d'équilibre qui définissent une configuration moléculaire moyenne compatible avec la symétrie du cristal fig. (II, 7).

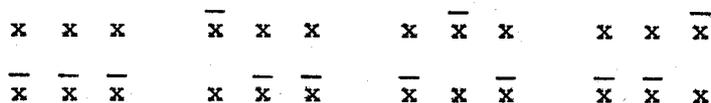
Pour rendre compte de l'intensité des taches de diffraction, Fontaine a introduit un coefficient de D.W. isotrope lié au mouvement de translation isotrope du centre de gravité de la molécule et un coefficient de D.W. anisotrope correspondant à la libration autour des axes d'ordre (3) des groupements - CH<sub>2</sub> - C ≡ N. Les amplitudes quadratiques moyennes de translation et de rotation qui conduisent à des facteurs de structure calculés rendant le mieux compte des facteurs de structure observés valent respectivement :

$$\overline{u^2} = 0,089 \text{ \AA}^2 \quad \text{et} \quad \overline{\theta^2} = 0,37 \text{ rd}^2$$

Ces valeurs correspondent à des mesures d'intensité faites au voisinage de la température de transition où le nombre de raies mesurables est le plus grand.

Le facteur de structure moyen est calculé en considérant les positions d'équilibre suivantes :

- Les deux atomes de carbone de la liaison centrale C - C peuvent occuper les huit positions d'équilibre :



avec un taux d'occupation de  $1/4$  et un facteur de diffusion atomique pondéré  $f_c/4$ . Les coordonnées sont déterminées par  $x_1 = 0,445 \text{ \AA}$ .

- Les quatre atomes d'hydrogène, les deux atomes d'azote et les deux atomes de carbone des deux groupements C ≡ N peuvent occuper respectivement vingt quatre positions d'équilibre décrites par la

numérotation suivante qui nous sera utile dans l'exposé des calculs de diffusion.

(1)	x	x	z	(5)	z	x	x	(9)	x	z	x
(2)	x	$\bar{x}$	$\bar{z}$	(6)	z	$\bar{x}$	$\bar{x}$	(10)	x	$\bar{z}$	x
(3)	$\bar{x}$	x	$\bar{z}$	(7)	$\bar{z}$	x	$\bar{x}$	(11)	$\bar{x}$	z	$\bar{x}$
(4)	$\bar{x}$	$\bar{x}$	z	(8)	$\bar{z}$	$\bar{x}$	x	(12)	$\bar{x}$	$\bar{z}$	x
( $\bar{1}$ )	$\bar{x}$	$\bar{x}$	$\bar{z}$	( $\bar{5}$ )	$\bar{z}$	$\bar{x}$	$\bar{x}$	( $\bar{9}$ )	$\bar{x}$	$\bar{z}$	$\bar{x}$
( $\bar{2}$ )	$\bar{x}$	x	z	( $\bar{6}$ )	$\bar{z}$	x	x	( $\bar{10}$ )	$\bar{x}$	z	x
( $\bar{3}$ )	x	$\bar{x}$	z	( $\bar{7}$ )	z	$\bar{x}$	x	( $\bar{11}$ )	x	$\bar{z}$	x
( $\bar{4}$ )	x	x	$\bar{z}$	( $\bar{8}$ )	z	x	$\bar{x}$	( $\bar{12}$ )	x	z	$\bar{x}$

Tableau (1)

On attribue aux positions d'équilibre :

- des atomes d'hydrogène, un facteur de diffusion atomique  $f_H/6$  et les coordonnées  $x_2 = 0,23 \text{ \AA}$  et  $z_2 = 1,52 \text{ \AA}$ .
- des atomes de carbone des groupements C  $\equiv$  N un facteur de diffusion atomique  $f_C/12$  et les coordonnées  $x_3 = 0,17 \text{ \AA}$  et  $z_3 = 1,83 \text{ \AA}$ .
- des atomes d'azote un facteur de diffusion atomique  $f_N/12$  et les coordonnées  $x_4 = -0,055 \text{ \AA}$  et  $z_4 = 2,945 \text{ \AA}$ .

## II - Aspect des diagrammes de Rayons X

Des diagrammes de Laue en rayonnement blanc et monochromatique ( $M_\alpha$   $K_\alpha$ ) ont été réalisés à partir d'échantillons monocristallins dans le laboratoire de Madame le Professeur Lambert.

En utilisant des lames cristallines taillées perpendiculairement aux axes d'ordre (2), (3) et (4) il apparait des zones de diffusion intenses sous forme d'"anneaux" structurés. Sur des clichés développés après 17 heures de pose, on peut distinguer trois "anneaux" pour des angles de Bragg de l'ordre de  $2\theta = 12^\circ$  ;  $20^\circ$  ;  $33^\circ$ .



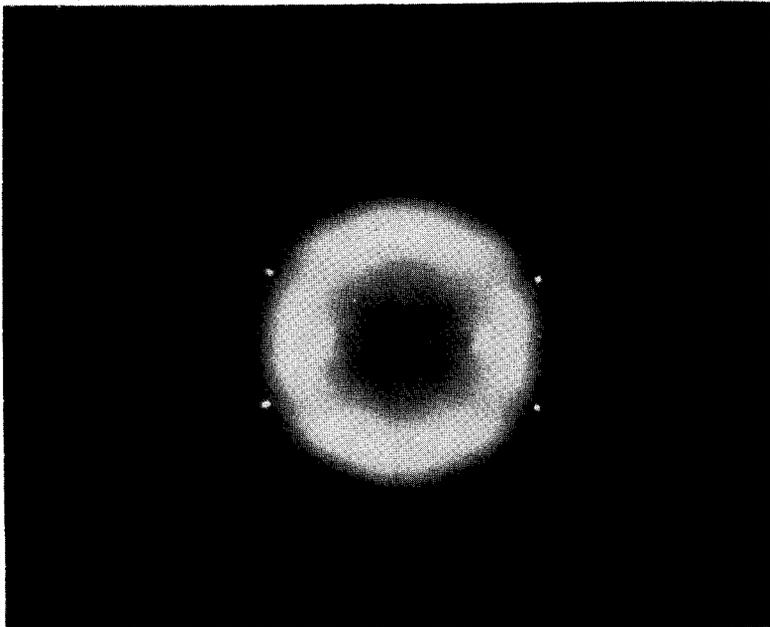
## Diagramme de diffusion du succinonitrile

axe d'ordre (3) normal

Rayonnement monochromatique ( $M\text{K}_{\alpha}$ )

Distance film-échantillon : 5,5 cm



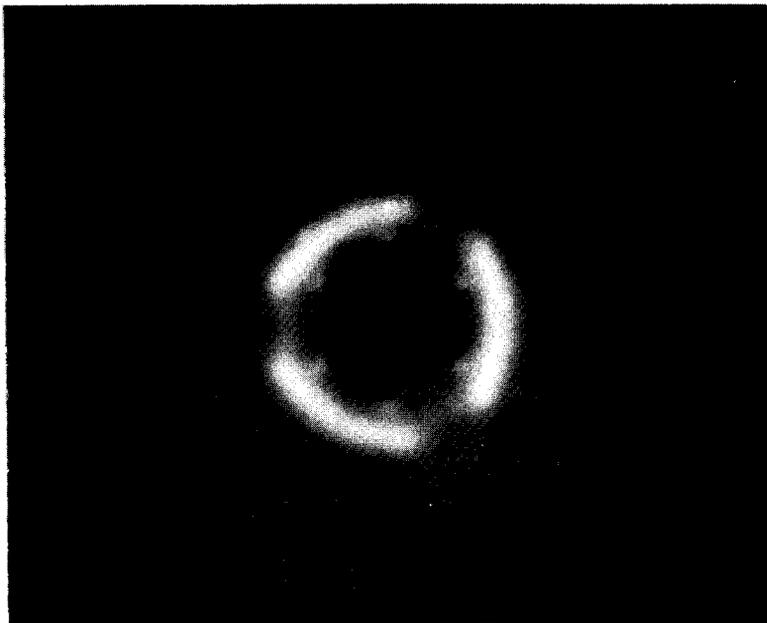


Rayonnement  $C_{u}K_{\alpha}$

Axe d'ordre (2) normal

Distance film-échantillon

= 3 cm

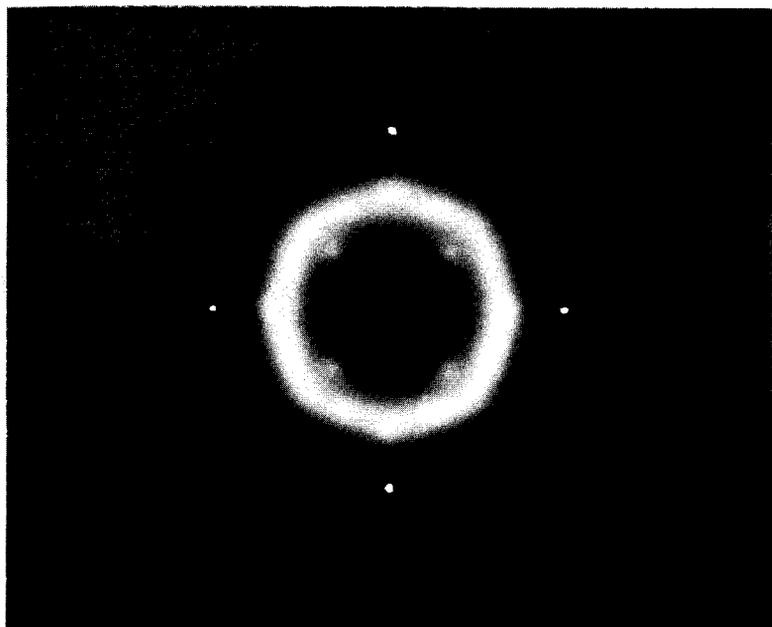


Rayonnement  $C_{u}K_{\alpha}$

Axe d'ordre (3) normal

Distance film-échantillon

= 3 cm



Rayonnement  $C_{u}K_{\alpha}$

Axe d'ordre (4) normal

Distance film-échantillon

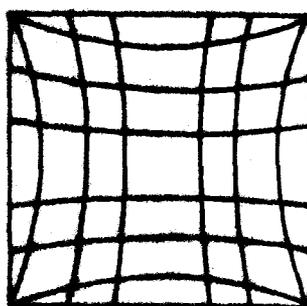
= 3 cm



Ces clichés révèlent que les zones de diffusion sont différentes des anneaux que l'on observe pour les liquides et satisfont à la symétrie du groupe de Laue du cristal (m 3 m).

Elles sont le plus souvent éloignées des taches de diffraction et ne les joignent pas ; elles ne semblent donc pas être purement d'origine thermique.

Si leur origine se trouve dans la corrélation entre certaines configurations moléculaires, celle-ci ne doit pas être du type des chaînes décrites par Comes {13} ; en effet les chaînes donnent lieu à une



#### **Diffusion dans le cas de corrélations**

##### **en chaîne**

diffusion localisée dans l'Espace réciproque sur une série de plans perpendiculaires à la direction de corrélation et qui apparaissent sur les diagrammes de Laue sous forme d'une série d'hyperboles de même axe. La largeur du trait est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes.

Les régions de l'espace réciproque dont l'intersection par la sphère d'Ewald donnent en projection les images de Laue du succinonitrile semblent correspondre à des polyèdres concentriques. Chaque côté du polygone apparaissant sur le film ne peut être assimilé à une branche d'hyperbole dont l'intensité s'annule brutalement. De plus si l'hypothèse des corrélations était à retenir, il ne pourrait s'agir que de corrélations

à portée très courte du fait de la largeur des zones de diffusion.

Avant de tenter une explication théorique, il était nécessaire de réaliser la mesure du pouvoir diffusant correspondant par comptage, le microdensitomètre étant pratiquement insensible dès le deuxième "anneau".

### III - Partie expérimentale

#### 1°) Dispositif de mesure

On utilise un spectromètre Laval de chez Beaudouin fig. (II, 8). La source de rayons X est un tube scellé à anticathode de cuivre, il est alimenté par un générateur haute tension Philips dont le débit et la tension sont stabilisés ; on utilise une tension de 16 KV de façon à ne pas exciter l'harmonique 2 de  $\overline{\lambda K\alpha}$  du cuivre, dans ces conditions le monochromateur permet d'éclairer le cristal par un rayonnement pratiquement monochromatique de longueur d'onde  $\overline{\lambda K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ . Les fentes  $f_1$  et  $f_2$  permettent de régler la divergence du faisceau incident ;  $f_3$  placé sur la focale du monochromateur est réglée de façon à éliminer la diffusion des bords de fente de  $f_1$  et  $f_3$ . La fente  $f_4$  délimite l'ouverture du faisceau diffusé qui est admis dans le récepteur. La protection P et l'écran E solidaire du récepteur permettent de réduire au minimum le volume d'air qui diffuse dans le récepteur. Le cristal placé sur une tête goniométrique à quatre degrés de liberté est centré sur l'axe du goniomètre. Les cristaux étant transparents, nous avons opéré par transmission. Le flux diffusé  $\phi_D$  transmis à travers le cristal est reçu sur un compteur à scintillation. Le nombre d'impulsions correspondant à  $\phi_D$  est déterminé par comptage au moyen d'une baie de mesure.

Le contrôle du flux incident  $\phi_i$  se fait par l'intermédiaire de la mesure du flux transmis au travers du cristal ( $\phi_t$ ) avant et après la mesure de diffusion ; pour que cette mesure soit possible, on interpose un écran de Nickel de coefficient de transmission K. Une mesure faite en l'absence du cristal permet de déterminer le flux diffusé par l'air  $\phi_{D.A}$ .

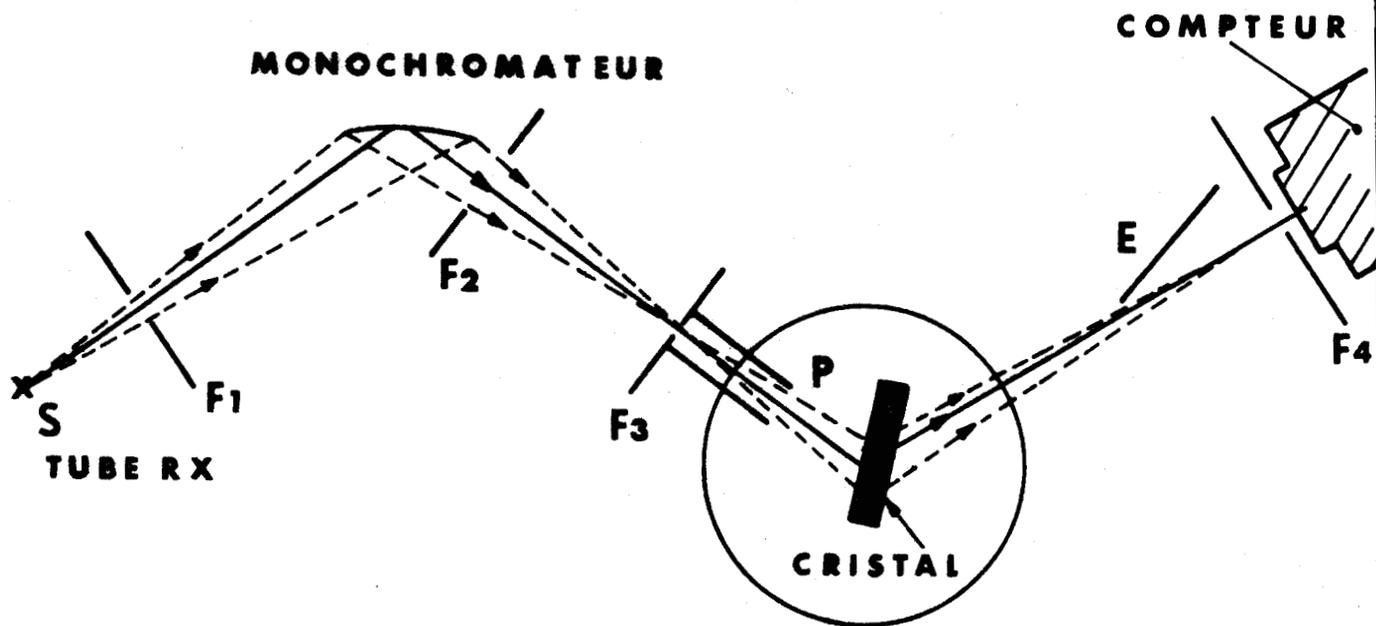


Figure ( 11 - 8 ) Schéma du spectromètre Laval

2°) Les lames cristallines

Les monocristaux de succinonitrile ont été réalisés par H. Fontaine {12} en utilisant la méthode de Bridgmann - Stockbarger. Le succinonitrile préalablement purifié par fusion de zone, cristallise dans une cellule qui est scellée sous vide. Les cristaux sont ensuite débités en lames à faces parallèles d'orientations connues par rapport aux axes cristallographiques au moyen d'une scie à fil qui opère par dissolution {14}.

3°) Exploration de l'espace réciproque

Une mesure d'intensité est liée à une position du vecteur de diffusion  $\vec{S}$  dans l'espace réciproque du cristal :

$$\left( |\vec{S}| = \frac{|\vec{s} - \vec{s}_0|}{\lambda} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)$$

Les figures de diffusion ayant la symétrie du groupe de Laüé nous avons réduit l'étude de l'intensité diffusée à une mesure dans une

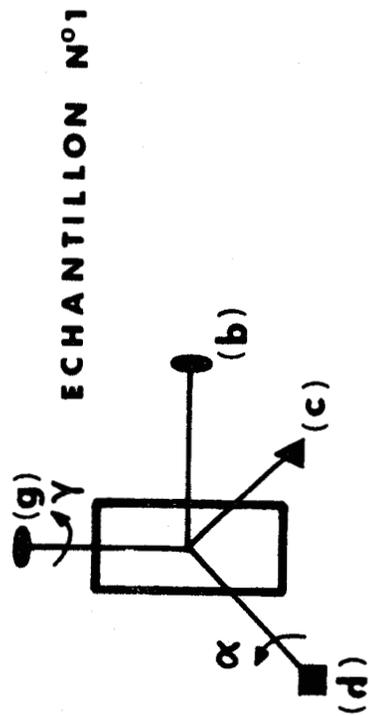
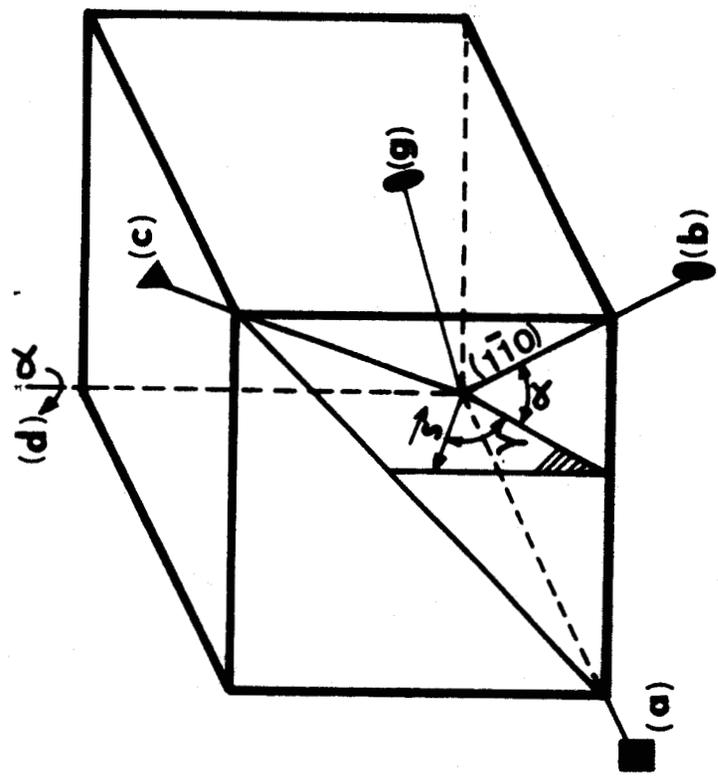


Figure (II - 9)

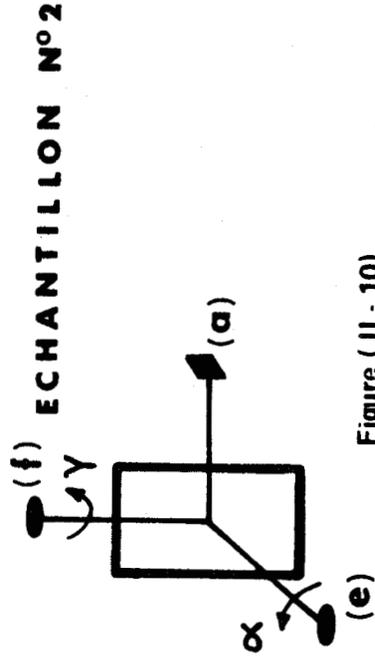
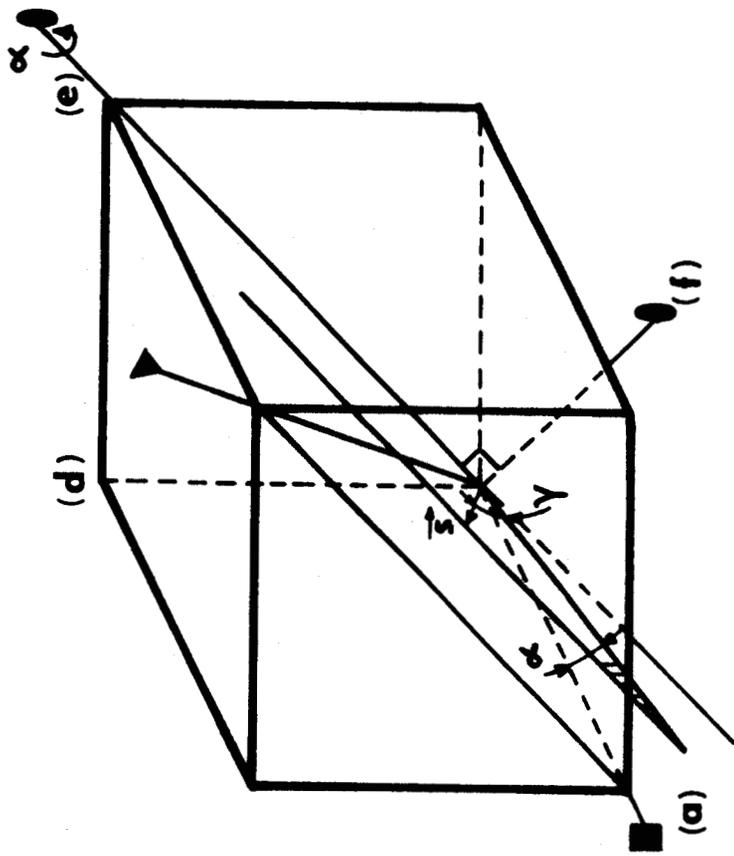


Figure (II - 10)

portion de l'espace réciproque limitée par un axe d'ordre (4), un axe d'ordre (3) et un axe d'ordre (2) du cube ; cette portion correspond à  $1/48$  de l'espace réciproque.

Du côté des grands vecteurs de diffusion  $|\vec{S}|$  est limité à  $2/\lambda$  (diamètre de la sphère d'Ewald), mais les conditions expérimentales imposées par le goniomètre le réduise à  $\frac{2 \sin(\pi/3)}{\lambda}$  ; en pratique nous n'avons pas fait de mesure pour  $2\theta > 90^\circ$ . Ceci est suffisant pour évaluer les pouvoirs diffusants correspondant aux trois premiers "anneaux".

Nous avons utilisé deux échantillons (fig. (II, 9) et (II, 10)) dont les faces sont normales aux axes d'ordre (2) et d'ordre (4).

L'échantillon n° 1 permet de situer  $\vec{S}$  dans le plan  $(\bar{1}10)$  en travaillant en diffusion symétrique le long de l'axe (2) horizontal puis en diffusion dissymétrique le long de directions situées entre l'axe (3) et l'axe (2) et faisant l'angle  $\gamma$  avec (2). Par rotation de l'échantillon d'un angle  $\alpha$  autour de l'axe qui lui est perpendiculaire  $[d]$  on peut balayer de la même façon un plan en zone avec  $(\bar{1}10)$  sur l'axe d'ordre (4) et faisant l'angle  $\alpha$  avec ce plan.

L'échantillon n° 2 permet de situer  $\vec{S}$  dans le plan  $(0\bar{1}1)$  en lui faisant décrire des directions situées entre l'axe (4) et l'axe (3) ; par rotation de  $\alpha$  autour de l'axe d'ordre (2) :  $[e]$ , on amène en position de balayage des plans en zone avec le précédent sur l'axe  $[e]$ .

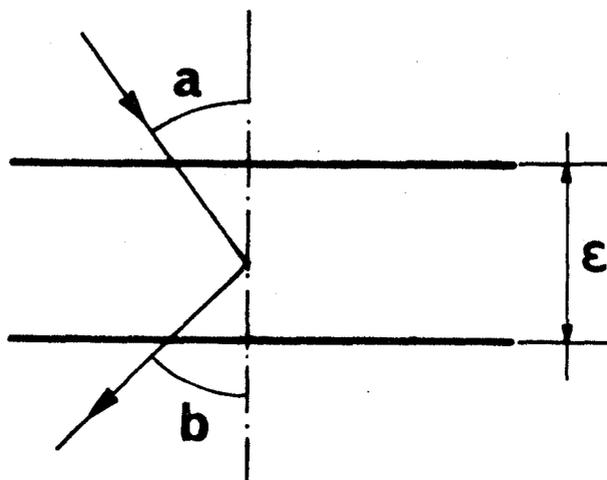
Dans les deux cas, pour un plan donné nous avons suivi des directions situées à  $\gamma = 5^\circ$  l'une de l'autre. Entre deux plans successifs nous avons pris  $\alpha = 5^\circ$ . En pratique la tête goniométrique utilisée donne une amplitude de  $25^\circ$  pour la rotation autour de l'axe normal à une lame.

#### 4°) Pouvoir diffusant du cristal

Le pouvoir diffusant global moyen (P g m) est défini comme le rapport entre l'intensité diffusée par un électron du cristal dans un petit angle solide  $d\Omega$  et celle qui serait diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions. N'utilisant que deux lames nous avons travaillé le plus souvent dans le cas général où les angles d'incidence et de

diffusion ne sont pas égaux (diffusion dissymétrique). L'expression du P g m est alors la suivante :

$$P g m = \frac{\phi}{\phi_t} \frac{\mu}{\Pi} \frac{\cos a}{n d\Omega} \frac{1}{\left[ \frac{\mu \epsilon}{e} \left( \frac{1}{\cos a} - \frac{1}{\cos b} \right) - 1 \right]}$$



$\phi = \phi_D - \phi_{D.A}$  = flux diffusé par le cristal

$\phi_t$  = flux transmis (mesuré à chaque expérience)

$\mu$  = coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 5,59 \text{ cm}^{-1}$ )

$\epsilon$  = épaisseur du cristal

$$\Pi = \left[ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right]^2 \times \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\phi}{1 + \cos^2 2\phi}$$

$2\phi$  angle de déviation du faisceau par le monochromateur

$$\theta = \frac{a + b}{2}$$

$d\Omega$  = angle solide sous lequel est vu la fente  $f_4$  à partir du récepteur. Pour nos mesures  $f_4$  mesurait  $4,16 \text{ mm} \times 2,06 \text{ mm}$  (soit  $d\Omega = 0,610^{-3}$ ).

Dans les expressions théoriques de l'intensité diffusée :

$$I = n \times I \times I_e \times P g m$$

$n$  = nombre d'électrons d'une molécule

$N$  = nombre de molécules du cristal

$I_e$  = intensité diffusée par un électron libre.

### 5°) Corrections

#### Diffusion par l'air

Le flux diffusé par l'air éclairé :  $\phi_{D.A.}$ , est mesuré en l'absence d'échantillon. Puisque l'on travaille par transmission cette mesure a été corrigée pour tenir compte du fait qu'une partie de l'air qui diffuse est éclairée par un flux incident affaibli par la traversée du cristal.

#### Pouvoir diffusant Compton

Le pouvoir diffusant Compton pour un atome à  $n$  électrons s'exprime par :

$$P_c = R \left[ 1 - \frac{F}{n} \right]$$

$R = \left( \frac{v'}{v} \right)^3$  :  $v$  et  $v'$  sont respectivement la fréquence de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

$F$  est la fonction de diffusion incohérente de cet atome.

Une molécule du cristal renferme 4 atomes de carbone, 2 d'azote et 4 d'hydrogène donc :

$$P_c = \frac{1}{24} R \left[ 12 \left[ 1 - \frac{F^C}{6} \right] + 7 \left[ 1 - \frac{F^N}{7} \right] + 2 \left[ 1 - F^H \right] \right]$$

Pour  $F^C$  et  $F^N$  les valeurs ont été tirées de {15}, pour  $F^H$  de {16}. Les valeurs de  $P_c$  ont été retranchées à chaque mesure.

La valeur de  $P_c$  est indiquée pour différentes positions de  $\vec{S}$  suivant l'axe d'ordre (2), sur la fig. (II, 10).

#### Corrections de divergence

La divergence horizontale est déterminée par la largeur de la fente  $f_4$ , celle-ci est relativement faible ( $\approx 2$  mm) et la correction est inutile dans les régions où l'intensité ne varie pas brutalement. Elle serait sans doute nécessaire pour une étude plus précise de la zone du premier anneau.

### 6°) Résultats

Le P g m a été déterminé en 900 points de la portion d'espace réciproque. L'utilisation de deux lames cristallines a permis d'étudier le volume complet et de faire des mesures de recouplement. On a pu vérifier ainsi que les écarts de mesure de P g m en un même point sont de l'ordre de 3 %.

Cette précision est beaucoup plus faible pour les grandes valeurs de  $|\vec{S}|$  où  $P_c > P g m$  et pour les faibles valeurs de  $|\vec{S}|$  où le flux diffusé par l'air est prépondérant (90 % pour  $|\vec{S}| = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$  soit  $2\theta \simeq 9^\circ$ ).

Les courbes de P g m pour  $\vec{S}$  situé suivant les axes d'ordre (2), (3) et (4) sont données fig. (II, 11, 12, 13) ainsi qu'une carte d'isodiffusion pour  $\vec{S}$  situé dans les plans (110)\* et (001)\* fig. (II, 14, 15). Ces courbes ont été tracées grâce à des mesures effectuées à température ambiante.

### IV - Calcul du Pouvoir diffusant correspondant au désordre et à l'agitation thermique

Le désordre et l'agitation thermique sont importants dans le succinonitrile, en premier lieu il faut calculer l'intensité correspondante en évaluant la fonction  $D(\vec{S})$  (3).

Pour le calcul de ce terme nous utilisons les coefficients de Debye - Waller qui ont amené la meilleure reliabilité lors de la détermination de la structure. La moyenne sur les positions d'équilibre est prise grâce aux coordonnées déterminées par H. Fontaine (11). Le facteur de D.W. de translation étant de la forme  $e^{-BS^2}$  avec  $B = 2\pi u^2$ .

Le facteur de structure moyen à la température T s'écrit :

$$\overline{F_T(\vec{S})} = e^{-BS^2} \sum_j f_j e^{i2\pi\vec{S}\cdot\vec{r}_j} e^{-2\pi^2 \left( \vec{S}\cdot\overline{u_j^{lib}} \right)^2}$$

La sommation est effectuée sur la molécule moyenne. Les  $f_j$  sont les facteurs de diffusion atomique pondérés.

$\overline{u_j^{lib}} = \vec{\theta} \wedge \vec{r}_j$  où  $|\vec{\theta}|$  représente l'amplitude de rotation autour de l'axe de rotation  $\vec{\theta}$  et  $\vec{r}_j$  est le vecteur joignant l'atome au centre de li-

bration.

L'approximation  $e^{i2\pi\vec{S}\cdot\vec{u}_j} = e^{-2\pi^2(\vec{S}\cdot\vec{u}_j)^2}$  rend compte partiellement de l'anharmonicité.

Le calcul de  $\overline{F_0^2}$  a été effectué en symbolisant chaque configuration de la molécule par deux chiffres suivant la numérotation du tableau (1). Les configurations Trans sont celles pour lesquelles les atomes de carbone ou d'azote correspondant dans les deux groupements sont du type  $(i, \bar{i})$ . En suivant le même processus les configurations gauches sont du type  $(i, \overline{i+4})$  ou  $(i, \overline{i+8})$ . Les coordonnées correspondantes sont alors indiquées dans le tableau (1).

Une configuration gauche est affectée du poids  $0,4/12$ .

Une configuration Trans du poids  $0,2/12$ .

$D(\vec{S}) = \overline{|F_0|^2} \approx \overline{|F_T|^2}$  a été calculé à l'aide d'un programme écrit pour l'ordinateur M 40.

Les variations de ce terme pour  $\vec{S}$  dirigé suivant les axes d'ordre (2), (3) et (4) sont représentées fig. (II, 16, 17, 18) respectivement. On constate l'existence d'un maximum au voisinage de  $S = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ . Suivant l'axe d'ordre (4) ce maximum s'étend davantage.

De façon générale ces courbes rendent compte de l'importance du flux diffusé et de la position des maximums de diffusion aux grands angles (interférences intra-moléculaires). Aux angles plus faibles ( $|\vec{S}| < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ) il n'y a pas accord entre l'expérience et le calcul sur la position du 1<sup>er</sup> halo.

Les coefficients de Debye - Waller utilisés sont certainement surestimés ; en effet, dans le raffinement de la structure il n'a été tenu compte que des modes de libration autour des axes d'ordre (3) en négligeant les librations d'axe (4). Nous avons regardé l'effet d'une diminution de l'écart quadratique de libration d'ordre de grandeur plausible : la valeur du pouvoir diffusant diminue mais la position du maximum reste pratiquement inchangée.

Les approximations utilisées dans l'évaluation des facteurs Debye - Waller ne peuvent donc être tenues pour principales responsables du désaccord.

Dans le domaine du Réseau réciproque correspondant à ce premier "anneau", les corrélations intermoléculaires ont leur effet maximum. Nous allons tenter d'évaluer leur contribution car elles sont certainement très influentes dans le succinonitrile.

Figure (II - 11)

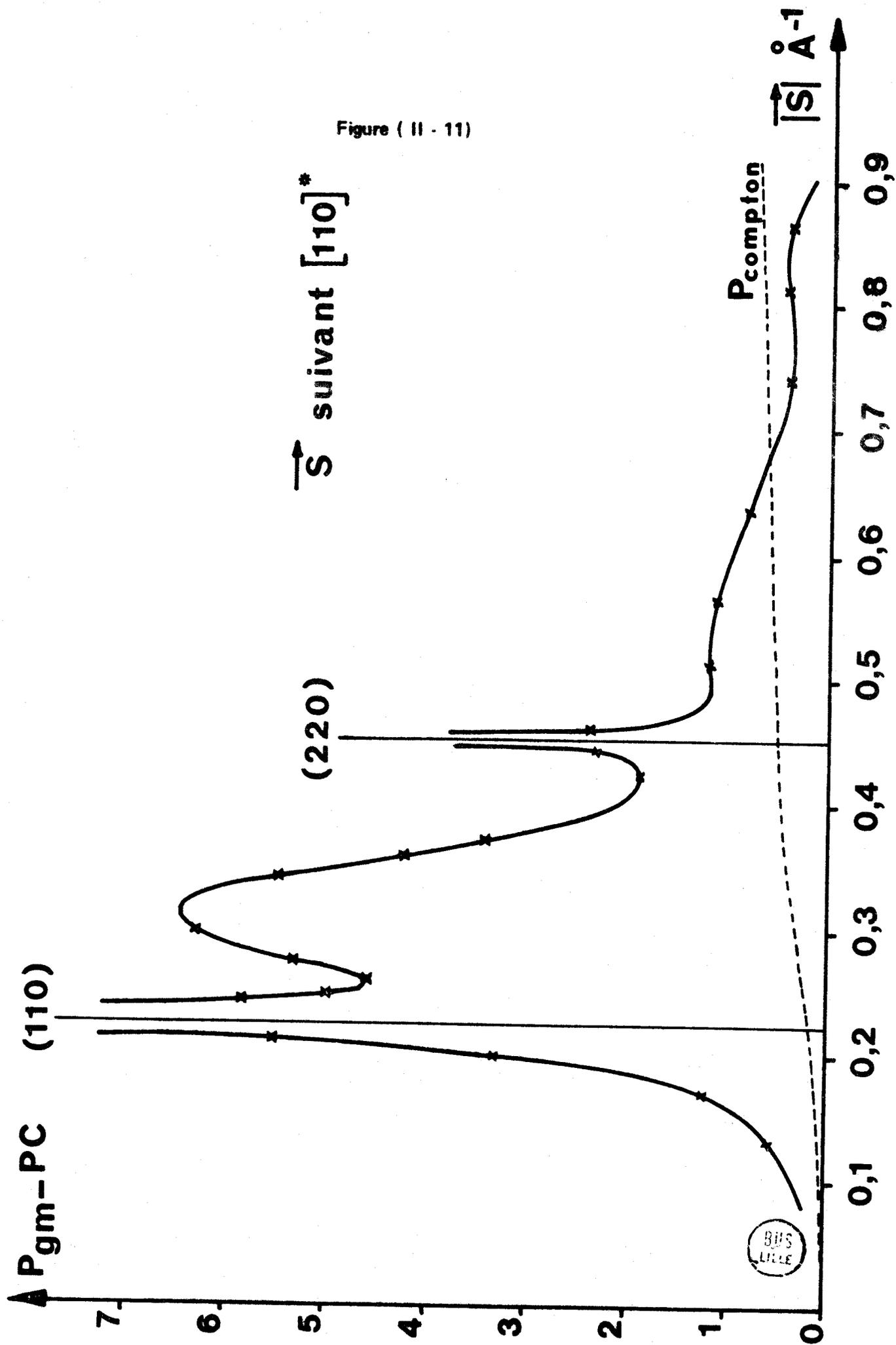


Figure ( II - 12 )

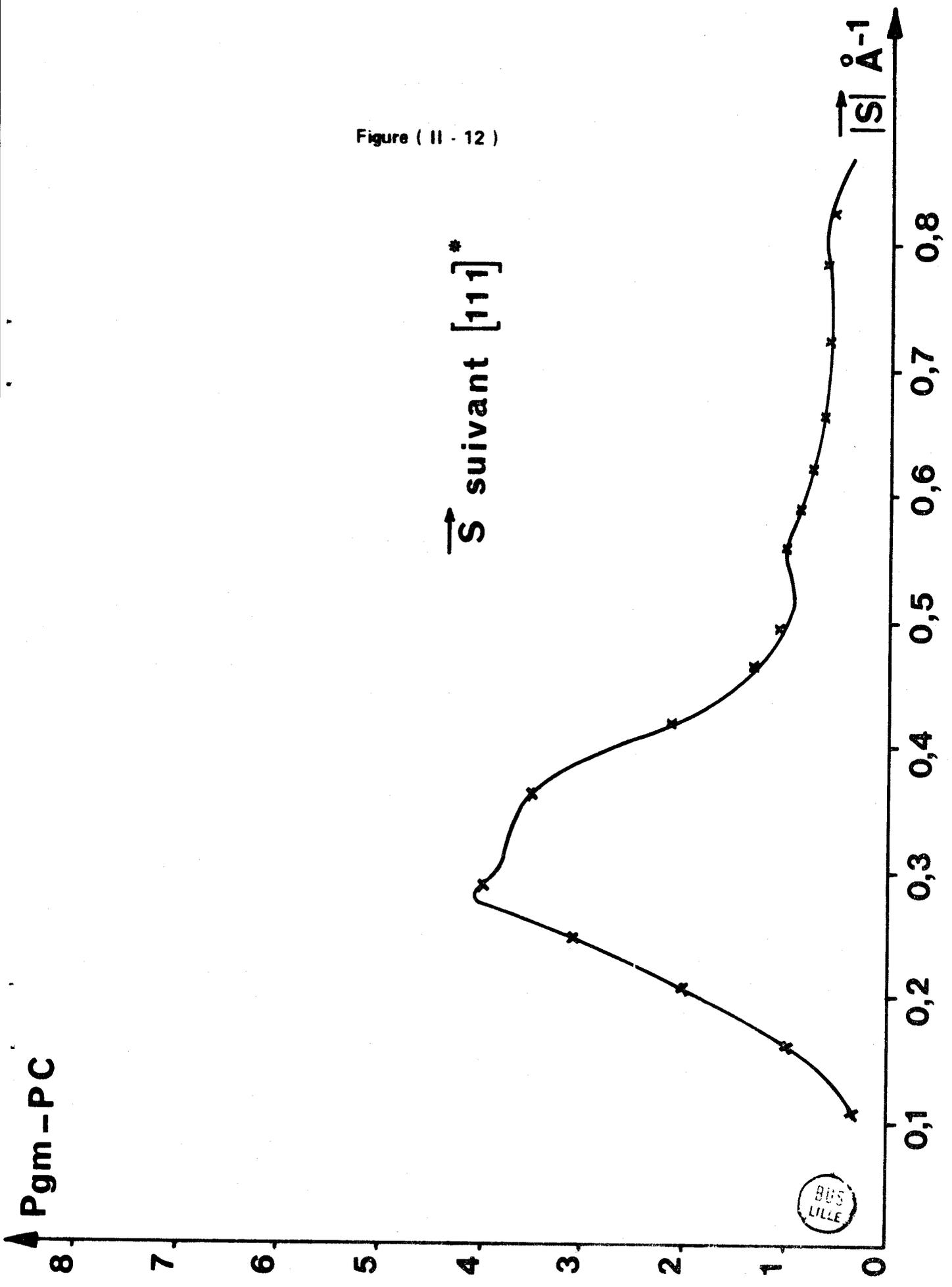
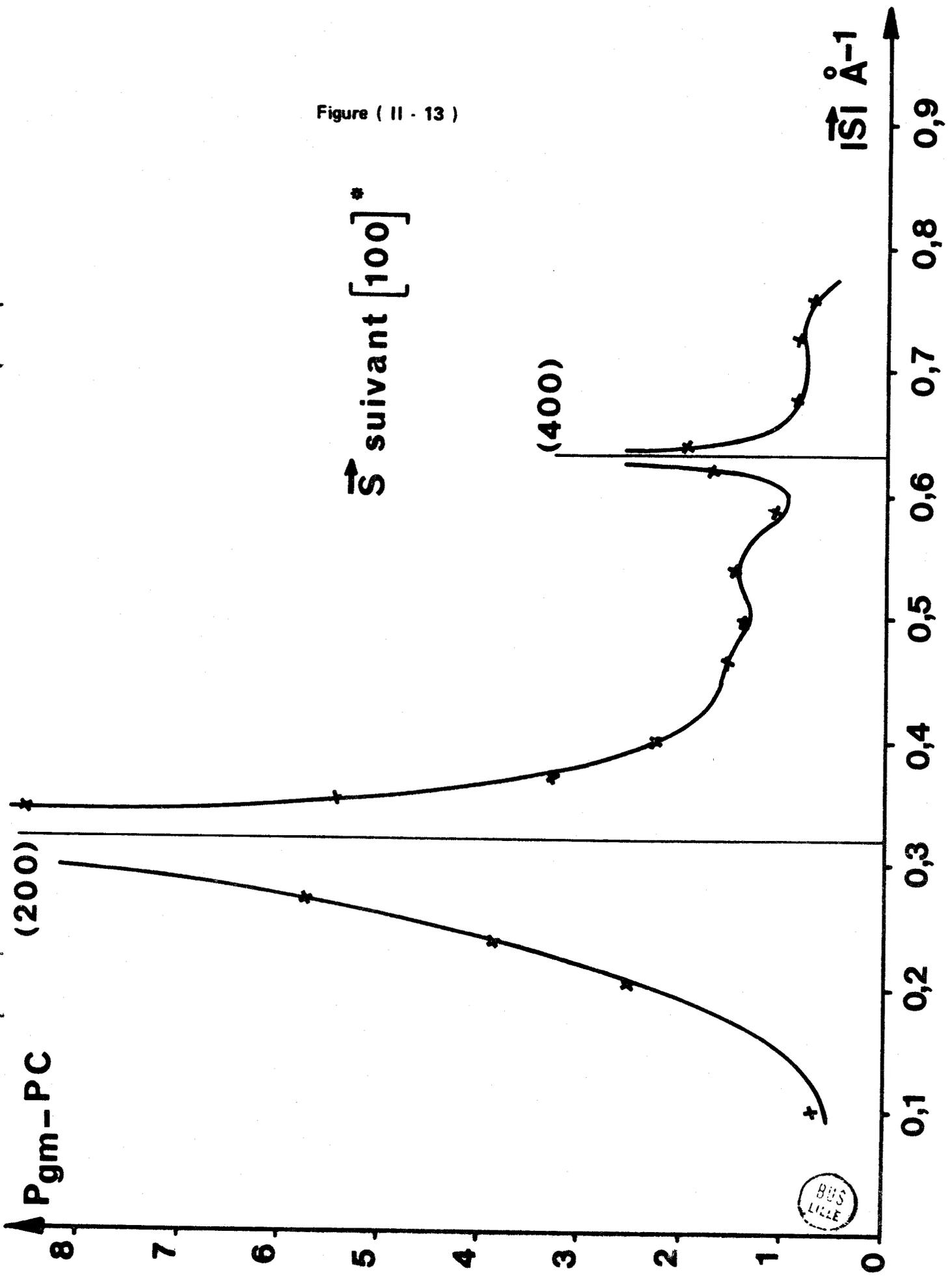


Figure ( II - 13 )



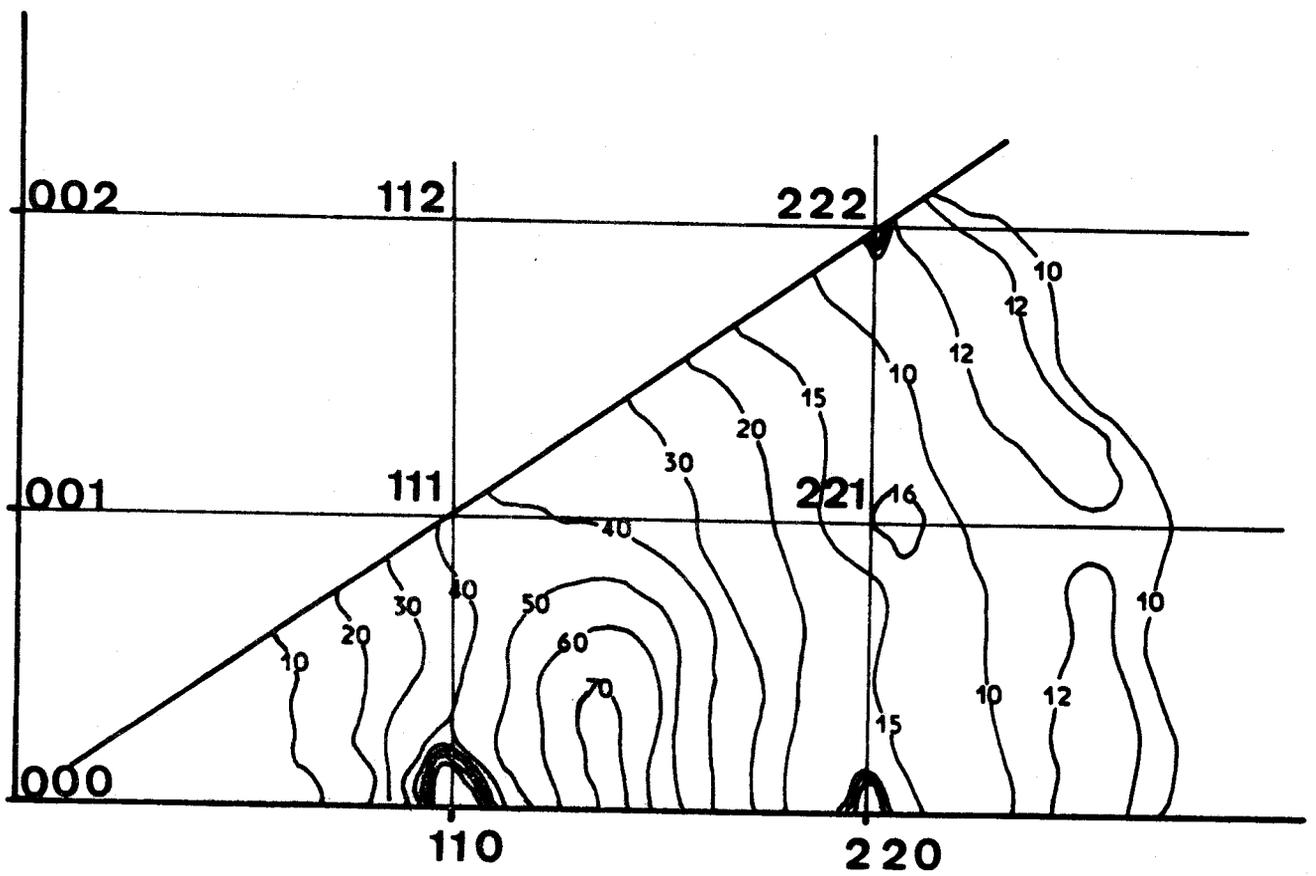


Figure ( II - 14) : Carte d'isodiffusion ( $P_g$  m x 10) pour  $\vec{S}$  situé dans le plan (110)\*

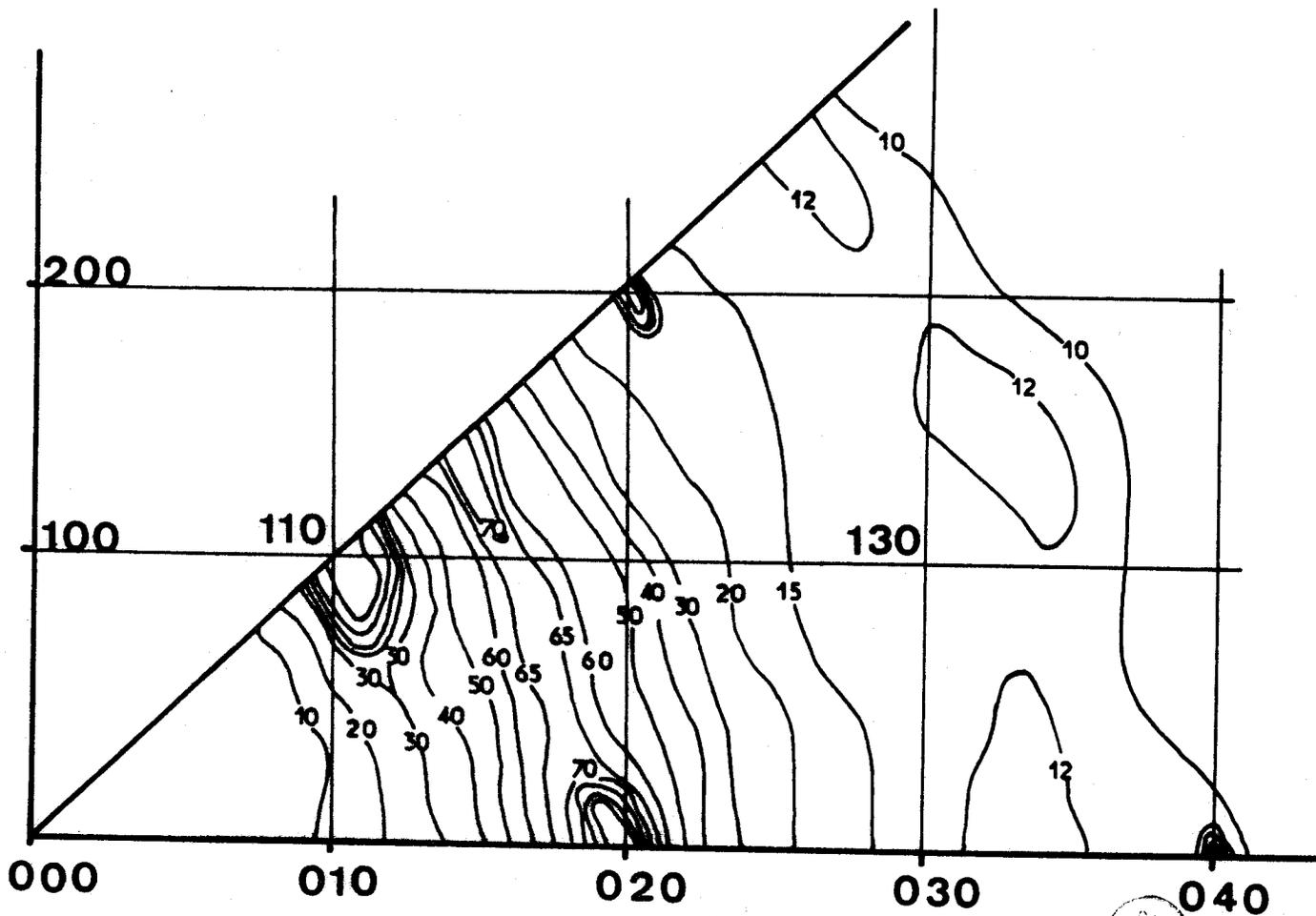


Figure ( II - 15) : Carte d'isodiffusion ( $P_g$  m x 10) pour  $\vec{S}$  situé dans le plan (001)\*



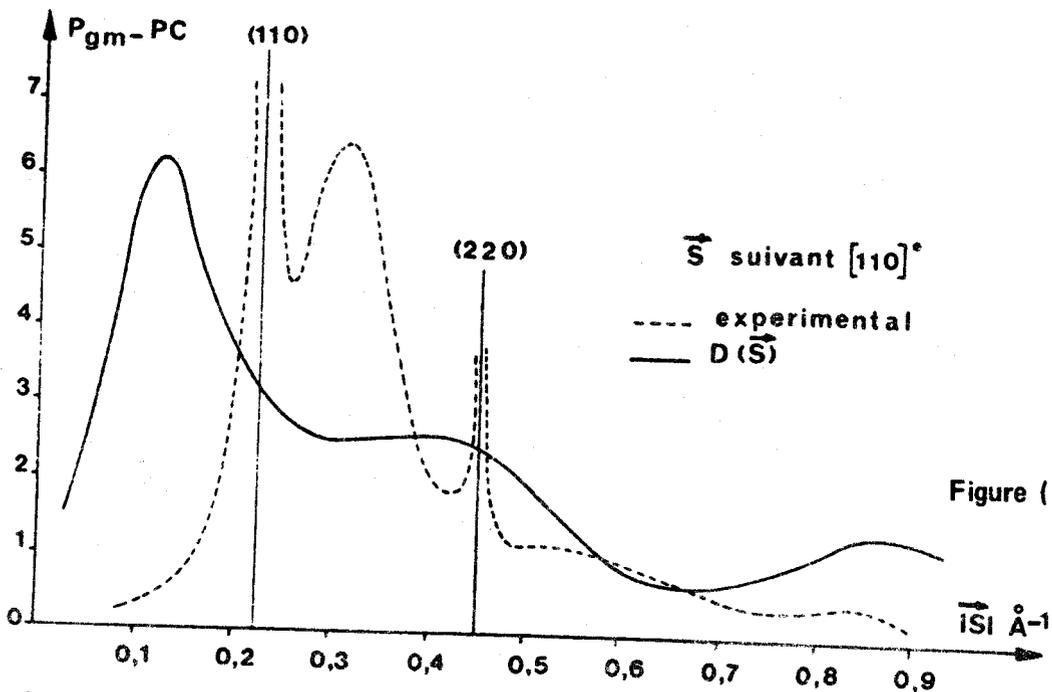


Figure ( II - 16 )

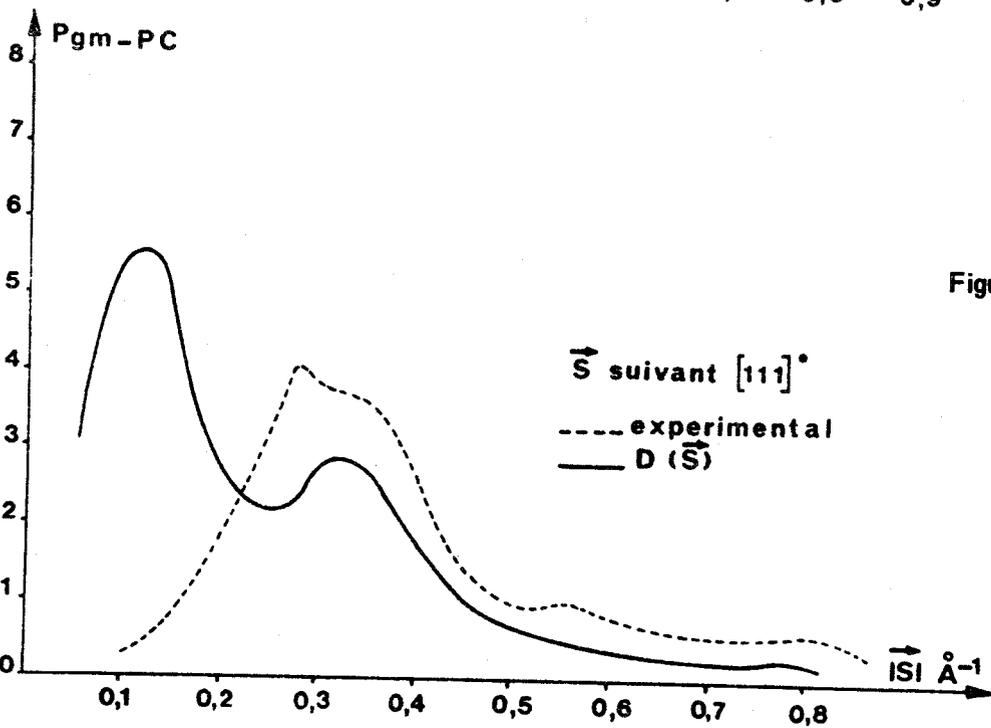


Figure ( II - 17 )

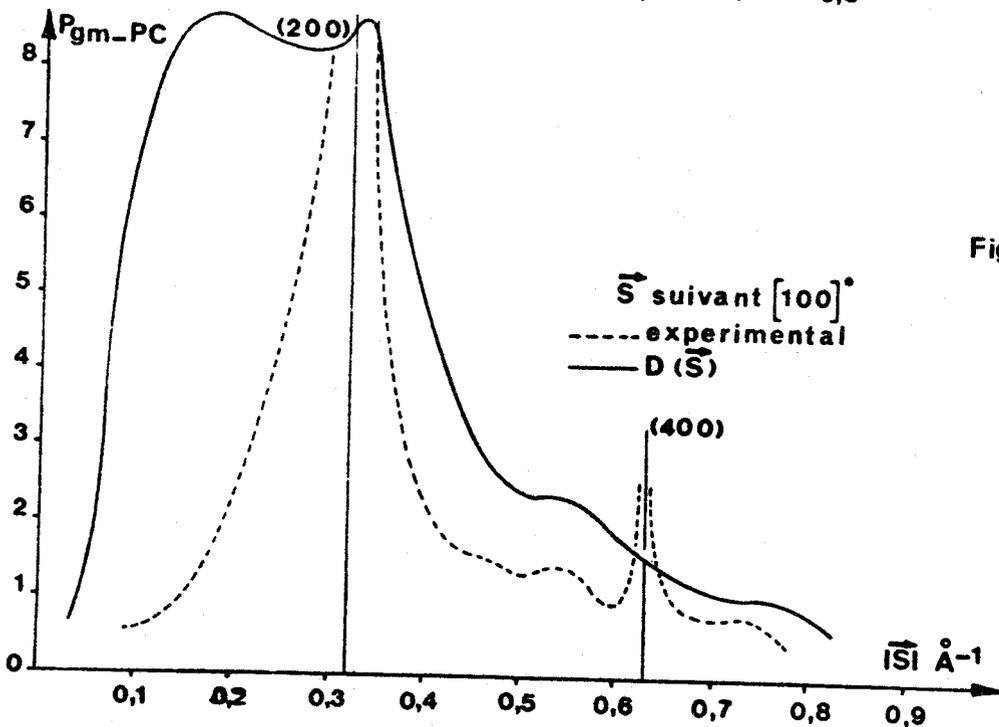


Figure ( II - 18 )



C - EFFETS DES CORRELATIONS LOCALES D'ORIENTATION SUR LA DIFFUSION

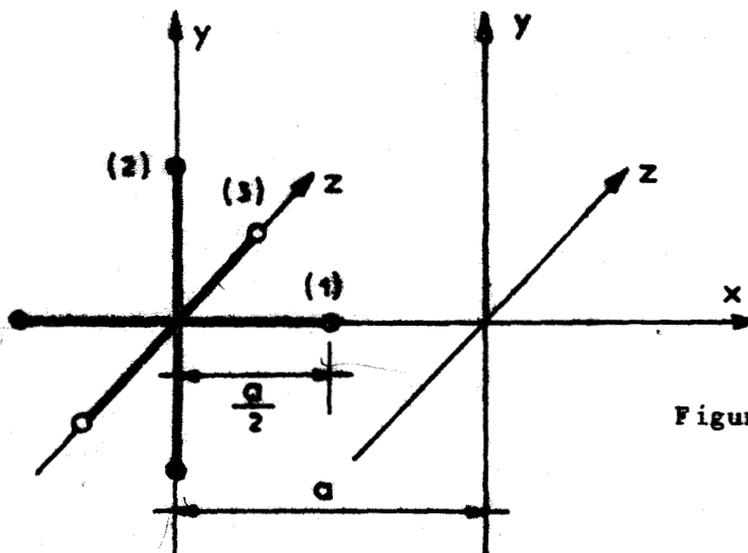
L'étude de l'encombrement stérique dans la maille cristalline montre que certaines configurations de molécules secondes voisines sont totalement incompatibles. Connaissant la structure nous pouvons dénombrer ces incompatibilités - connaissant les proportions de molécules Trans et Gauches nous pouvons évaluer les probabilités doubles relatives aux orientations.

Avant d'étudier la nature et l'effet de ces corrélations sur la diffusion par le succinonitrile, nous nous sommes proposés d'étudier un modèle simplifié présentant le même type d'incompatibilités. Nous avons calculé la diffusion par un modèle de molécules linéaires à trois orientations présentant de l'encombrement stérique, en donnant à cette molécule et au réseau des dimensions et une structure voisines de celles du succinonitrile.

I - Modèle simplifié

On considère donc un cristal cubique de paramètre  $a$ , contenant une molécule par maille. Cette molécule est linéaire, de longueur  $a$ , centrosymétrique, son centre de gravité est placé sur un noeud du réseau, elle peut prendre trois orientations situées suivant les axes perpendiculaires.

Chacune de ces orientations est réalisée en moyenne avec une probabilité  $1/3$ . Les indices 1, 2, 3 sont relatifs aux orientations de la molécule parallèle respectivement aux axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ; les facteurs de structure correspondant sont  $F_1, F_2, F_3$ .



Figure(II-19)

L'encombrement stérique dans la direction  $x$  fig. (II, 19) interdit l'existence de deux molécules 1<sup>e</sup> voisines dans l'orientation 1 soit :

$$p^2 (1/1, \vec{a}) = 0$$

de même :

$$p^2 (2/2, \vec{b}) = 0 = p^2 (3/3, \vec{c})$$

Dans la direction  $x$  il y a symétrie pour les orientations 2 et 3 du point de vue encombrement stérique, donc :

$$p^2 (2/1, \vec{a}) = p^2 (3/1, \vec{a}) = \frac{1}{2}$$

et :

$$\left\{ \begin{array}{l} p^2 (2/2, \vec{a}) = p^2 (3/3, \vec{a}) \\ p^2 (2/3, \vec{a}) = p^2 (3/2, \vec{a}) \end{array} \right.$$

La relation (1 - bis) donne :

$$p^2 (2/2, \vec{a}) + p^2 (2/3, \vec{a}) = \frac{1}{2}$$

pour simplifier nous prenons :

$$p^2 (2/2, \vec{a}) = p^2 (2/3, \vec{a}) = \frac{1}{4}$$

Il n'y aurait pas égalité si la molécule portait un dipôle. Les relations sont semblables dans les autres directions.

Pour calculer les probabilités conditionnelles à plus longue distance on utilise le théorème de probabilité totale :

$$p^2 (\Omega_k / \Omega_\ell, m \vec{a}) = \sum_n p^2 (\Omega_k / \Omega_n, \vec{a}) p^2 (\Omega_n / \Omega_\ell, (m-1) \vec{a}) \quad (5)$$

Elles se trouvent dans le tableau suivant :

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
$p^2(2/2, nb)$ $p^2 (1/1, n \vec{a})$	0	1/2	1/4	3/8
$p^2(2/2, nb)$ $p^2 (2/1, n \vec{a})$	1/2	1/4	3/8	5/16
$p^2(3/2, nb)$ $p^2 (3/1, n \vec{a})$	1/2	1/4	3/8	5/16
$p^2 (2/2, n \vec{a})$	1/4	3/8	5/16	11/32

Entre valeurs successives de  $p^2 (1/1, n \vec{a})$  on a la relation

$$p^2 (1/1, n \vec{a}) + \frac{1}{2} p^2 (1/1, (n - 1) \vec{a}) = \frac{1}{2}$$

Si l'on pose :

$$f (1/1, n \vec{a}) = \left| \left[ p^2 (1/1, n \vec{a}) - \frac{1}{3} \right] \right|$$

alors :

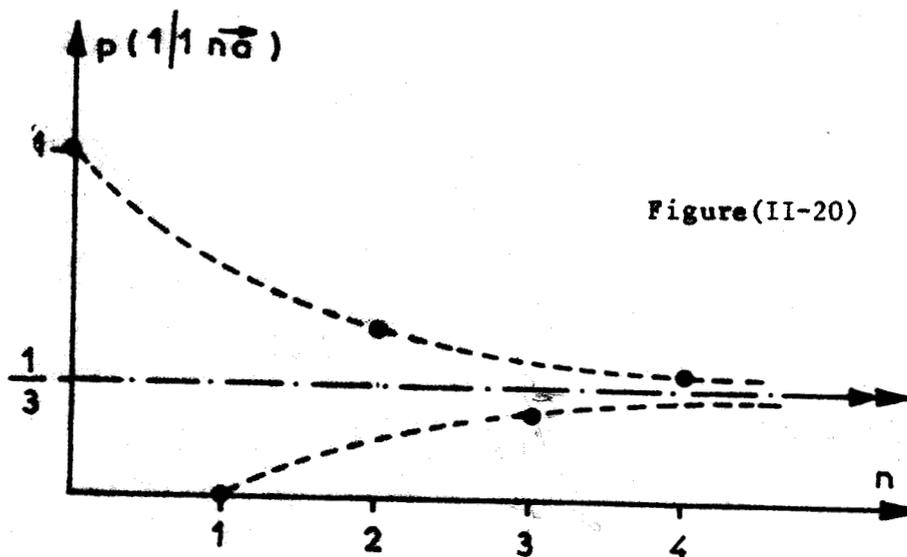
$$f (1/1, (n + 1) \vec{a}) = \frac{1}{2} f (1/1, n \vec{a})$$

cette relation montre que :

$$f (1/1, n \vec{a}) = \frac{2}{3} e^{-n a/\xi} \quad \text{où} \quad \xi = \frac{a}{\text{Log } 2}$$

si  $a = 6,4 \text{ \AA}$  (paramètre du succinonitrile)  $\xi \approx 9,3 \text{ \AA}$ .  $\xi$  peut définir une longueur de corrélation, sa valeur se prête surtout à des comparaisons entre corrélation de même type (très courte portée).

L'évolution de  $p^2 (1/1, n \vec{a})$  est donnée pour différentes valeurs de n sur la fig. (II, 20).



Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'agitation thermique, et que les orientations des molécules situées aux extrémités de diagonales du réseau sont indépendantes (soit  $p^2 \langle (i/j, \vec{a} + \vec{b}) \rangle = \frac{1}{3}$ ) le calcul du pouvoir diffusant lié au désordre et aux corrélations conduit à l'expression suivante (Pouvoir diffusant par molécule) :

$$\frac{I}{NI_e} = \frac{1}{3} [F_1^2 + F_2^2 + F_3^2] - \frac{1}{9} [F_1 + F_2 + F_3]^2$$

$$- \left\{ \frac{2}{9} \left[ \frac{2}{F_1} - \frac{2(F_1 F_2 + F_1 F_3)}{3} + \frac{(F_2 + F_3)^2}{4} \right] \right.$$

$$\times \left[ \cos(2\pi ha) - \frac{1}{2} \cos(4\pi ha) + \frac{1}{4} \cos(6\pi ha) - \frac{1}{8} \cos(8\pi ha) + \dots \right] \left. \right\}$$

- {analogue pour une sommation suivant la direction y}

- {analogue pour une sommation suivant la direction z}

Nous donnons les résultats pour une molécule portant deux atomes de carbone et une molécule portant quatre atomes de carbone suivant le schéma :



Le développement intervenant dans (4) est poussé jusqu'aux 4<sup>e</sup> voisins dans les directions x, y et z.

Les corrélations d'empêchement stérique modifient profondément l'évolution du terme de désordre et entraînent l'existence de diffusion localisée sur des surfaces centrées sur l'origine du réseau réciproque. Les valeurs de (4) sont en certains points fortement négatives et annulent pratiquement le terme de désordre ( $|\overline{F_0}|^2 - |\overline{F_0}|^2$ ).

Les figures (II, 21 et 22) indiquent comment les intensités relatives des "anneaux" successifs varient en fonction de la répartition de

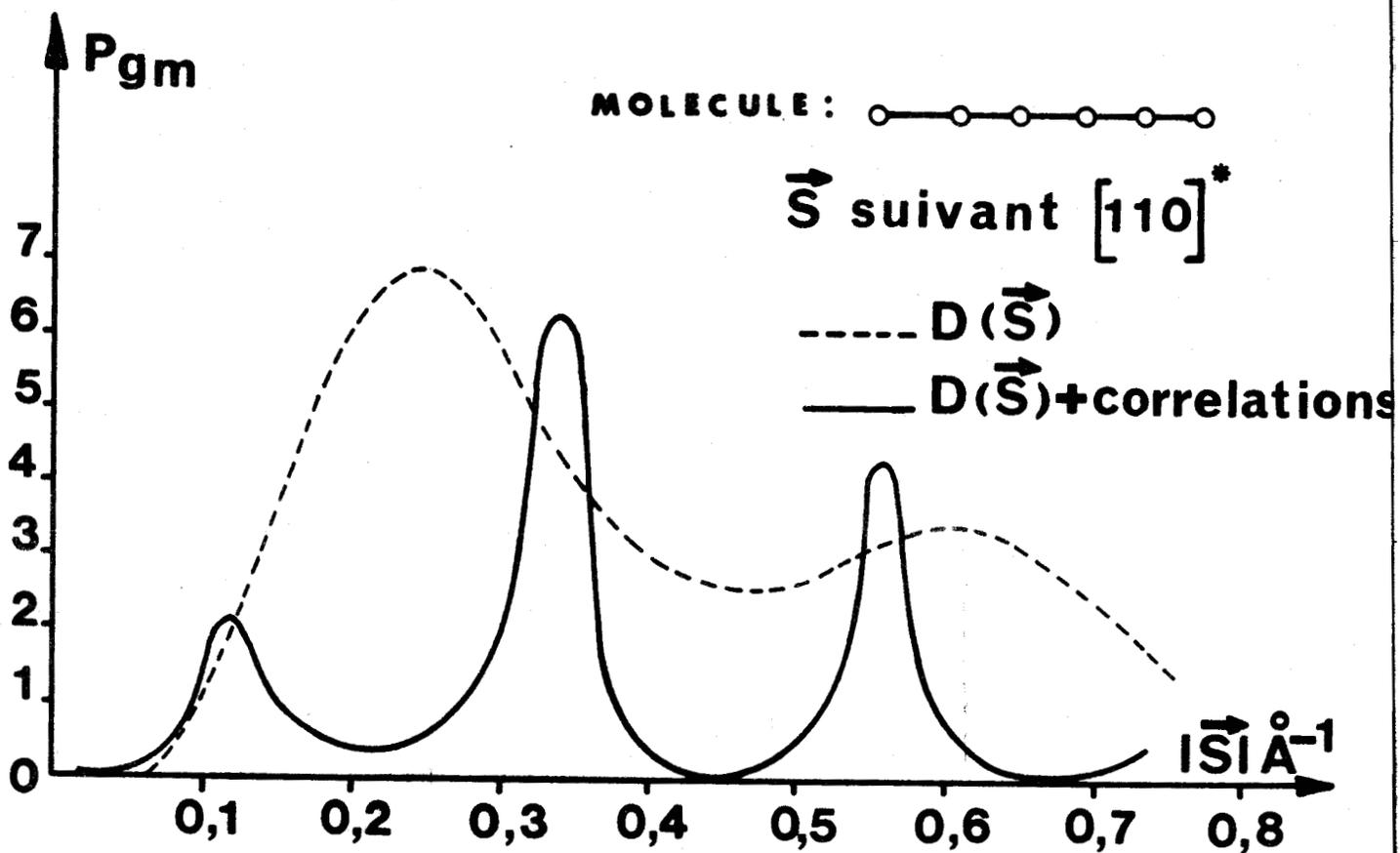


Figure (II - 21)

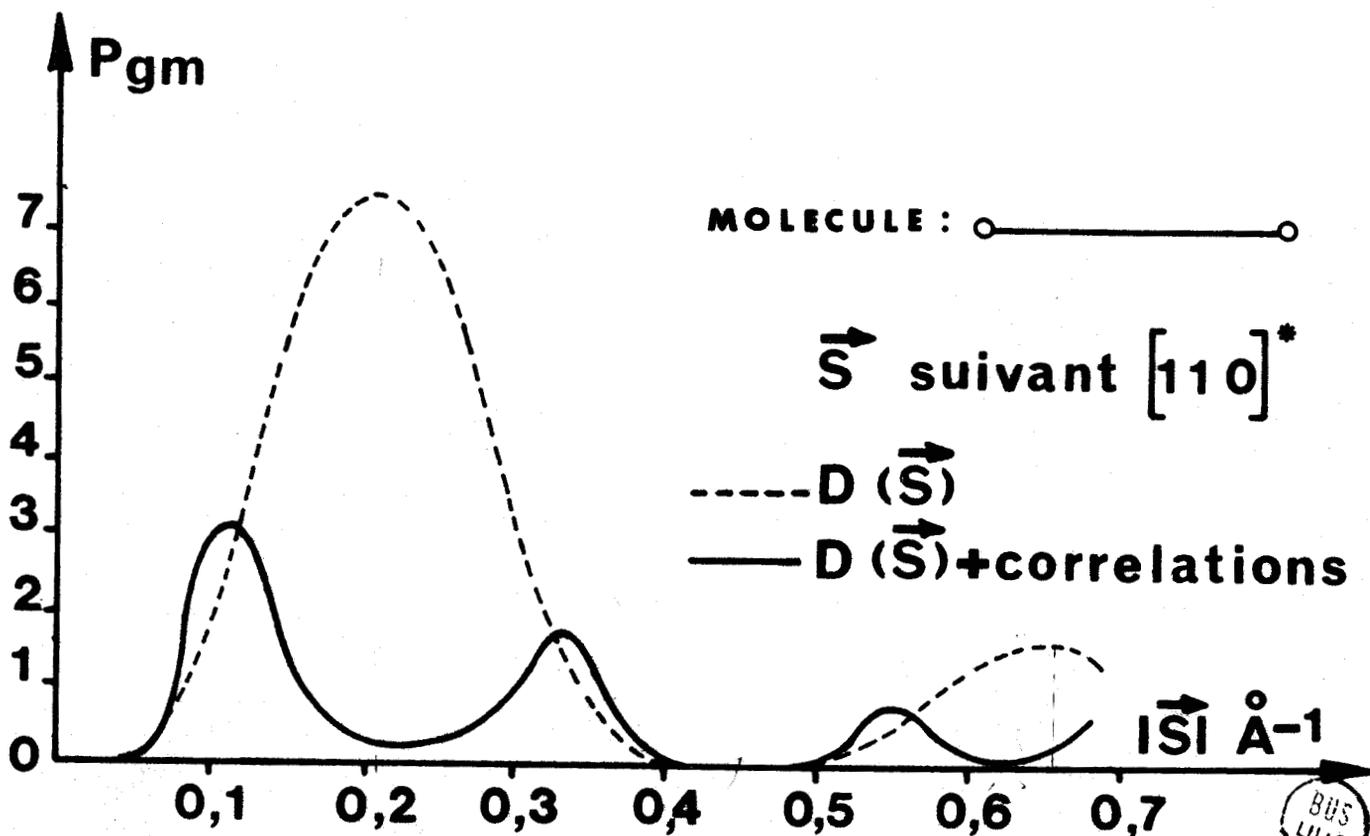


Figure (II - 22)



la densité électronique sur la molécule.

## II - Corrélations d'encombrement stérique dans le succinonitrile

L'étude de l'encombrement stérique dans la maille cristalline à partir des coordonnées des atomes à l'équilibre et des rayons de Van der Waals ( $R(N \equiv) = 1,60 \text{ \AA}$ ,  $R(C \equiv) = 1,78 \text{ \AA}$ ,  $R(C) = 1,70 \text{ \AA}$ ,  $R(H) = 1,20 \text{ \AA}$ ) montre que :

- les sphères de Van der Waals des atomes de deux molécules premières voisines ne se coupent pas (molécules de type A et B fig. (II, 7)).
- il y a recouvrement complet des sphères de Van der Waals des atomes d'azote pour certaines positions d'équilibre de molécules secondes voisines (de type A - A ou B - B).

En effet, quelque soit la position d'équilibre de la molécule sur son site les atomes d'azote des groupements  $CH_2 - C \equiv N$  se placent au milieu de l'une des arêtes de la maille cubique issues de l'origine du groupement. Il y a donc incompatibilité entre les configurations qui amènent chacune un atome d'azote au milieu de l'arête qui les joint.

Suivant la direction  $[0 0 1]$ , par exemple, on ne peut avoir successivement deux molécules Trans telles que celles indiquées sur la fig. (II, 23).

Bien qu'il n'y ait pas d'ordre à grande distance pour les orientations, l'encombrement stérique impose l'existence de corrélations spatiales à courte portée.

Pour effectuer le calcul de diffusion correspondant il faut établir la liste des probabilités conditionnelles suivant toutes les directions cristallographiques à l'aide de (5). Nous allons en donner le détail pour les molécules successives suivant  $[0 0 1]$ .

En gardant la numérotation des groupements indiquée précédemment (cf Tableau (1)), on est amené à considérer pour cette direction les quatre ensembles de configuration suivant si l'on s'attache uniquement aux effets stériques.

$(1, \bar{5})$	$(1, \bar{9})$	$(1, \bar{1})$
$(4, \bar{8})$	$(4, \bar{12})$	$(4, \bar{4})$
$(\bar{2}, 6)$	$(\bar{2}, 10)$	$(\bar{2}, 2)$
$(\bar{3}, 7)$	$(\bar{3}, 11)$	$(\bar{3}, 3)$

A

T

$(5, \bar{1})$	$(9, \bar{1})$	$(5, \bar{9})$	$(5, \bar{5})$	$(\bar{6}, 6)$	$(\bar{6}, 10)$
$(8, \bar{4})$	$(12, \bar{4})$	$(9, \bar{5})$	$(9, \bar{9})$	$(\bar{10}, 6)$	$(\bar{10}, 10)$
$(\bar{6}, 2)$	$(\bar{10}, 2)$	$(8, \bar{12})$	$(8, \bar{8})$	$(\bar{7}, 11)$	$(\bar{7}, 7)$
$(\bar{7}, 3)$	$(\bar{11}, 3)$	$(12, \bar{8})$	$(12, \bar{12})$	$(\bar{11}, 7)$	$(\bar{11}, 11)$

B

C

- Un élément du groupe A ou du groupe T amène un atome d'azote à l'extrémité du vecteur  $+\frac{\vec{C}}{2}$  ;
  - l'autre atome d'azote de l'élément A se place sur une quelconque des arêtes restantes ;
  - les éléments du groupe T sont des molécules Trans ayant leurs atomes d'azote sur l'axe  $[0 \ 0 \ 1]$ .
  
- Parmi les éléments des groupes B et C il n'y a pas de molécule amenant un atome d'azote en  $+\frac{\vec{C}}{2}$  ;
  - les éléments du groupe B amènent un atome d'azote en  $-\frac{\vec{C}}{2}$  ;
  - les éléments du groupe C n'ont d'atome ni en  $+\frac{\vec{C}}{2}$  ni en  $-\frac{\vec{C}}{2}$ .

On comprend donc qu'il y ait incompatibilité complète entre un élément du groupe A ou du groupe T situé à l'origine et un élément du groupe B ou du groupe T situé en  $+\frac{\vec{C}}{2}$ , ce qui se note, avec nos conventions :

$$p^2 (B + T/A + T, \vec{C}) = 0$$

Ceci nous conduit à calculer les densités de probabilité conditionnelles dans tous les cas ; elles sont résumées dans le tableau suivant.

$p^2 (J/I, n \vec{c})$  indique la probabilité d'un élément du groupe J ( $J = A, T, B$  ou  $C$ ) situé à l'extrémité du vecteur  $n \vec{c}$  quand on a un élément du groupe I à l'origine. Cette probabilité est à multiplier par 0,2 si la molécule de l'ensemble J est Trans ; par 0,4 si la molécule de l'ensemble J est gauche ( $G_1$  ou  $G_2$ ).

On suppose que les probabilités conditionnelles relatives aux éléments d'un même ensemble (J/I) sont égales. On néglige donc toute autre cause de corrélation locale.

$p^2 (J/I, n \vec{c})$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$p^2 (B + T/A + T, n \vec{c})$	0	0,6/8	0,65/8
$p^2 (A + C/A + T, n \vec{c})$	1/8	0,7/8	0,67/8
$p^2 (A + C/B + C, n \vec{c})$	1/8	0,7/8	0,67/8
$p^2 (A + C/B + C, n \vec{c})$	1/16	0,65/8	

L'évolution des termes  $p^2 (J/I, n \vec{c})$  suivant  $\vec{c}$  est indiquée pour des corrélations du type (A/A) et (B/A) sur la figure (II, 24). Ces termes s'affaiblissent très vite du fait du grand nombre de configurations, pour atteindre asymptotiquement la densité  $P^1 (\Omega_j)$ .

La "longueur de corrélation" est de l'ordre de  $\xi = 4 \text{ \AA}$ .

Le pouvoir diffusant corrigé pour tenir compte de l'encombrement stérique a été calculé sur ordinateur en utilisant l'approximation suivante :

- La somme de (4) a été limitée aux 4<sup>e</sup> voisines ( $r = 2\vec{c}$ ) et calculée suivant les directions cristallographiques de base du réseau cubique.

On a donc supposé par exemple que :

$$p^2 (J/I, n \vec{c}) = P^1 (J) \quad \text{pour } n > 2$$

et que  $p^2 (J/I, \vec{a} + \vec{c}) = P^1 (J)$

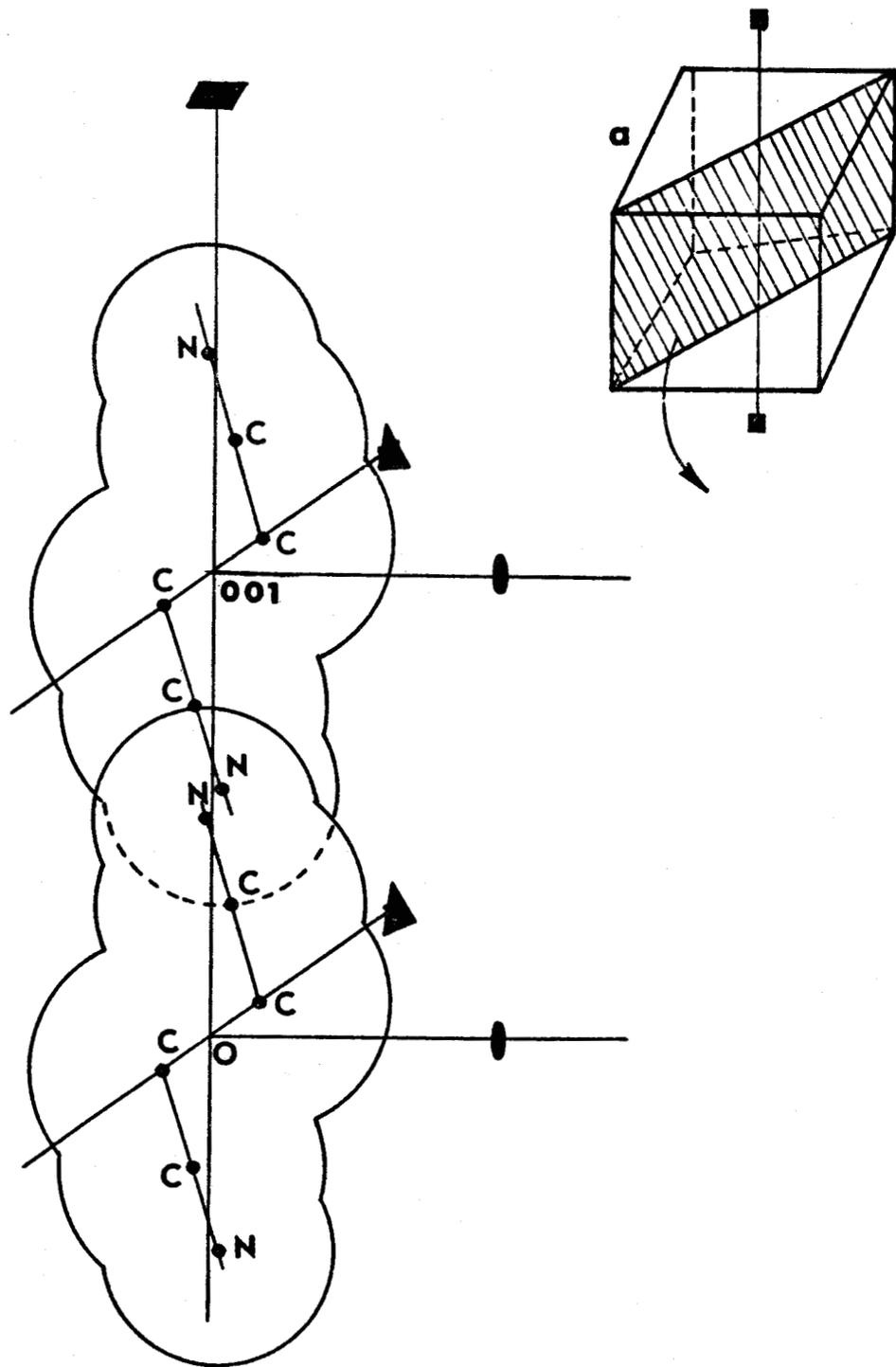
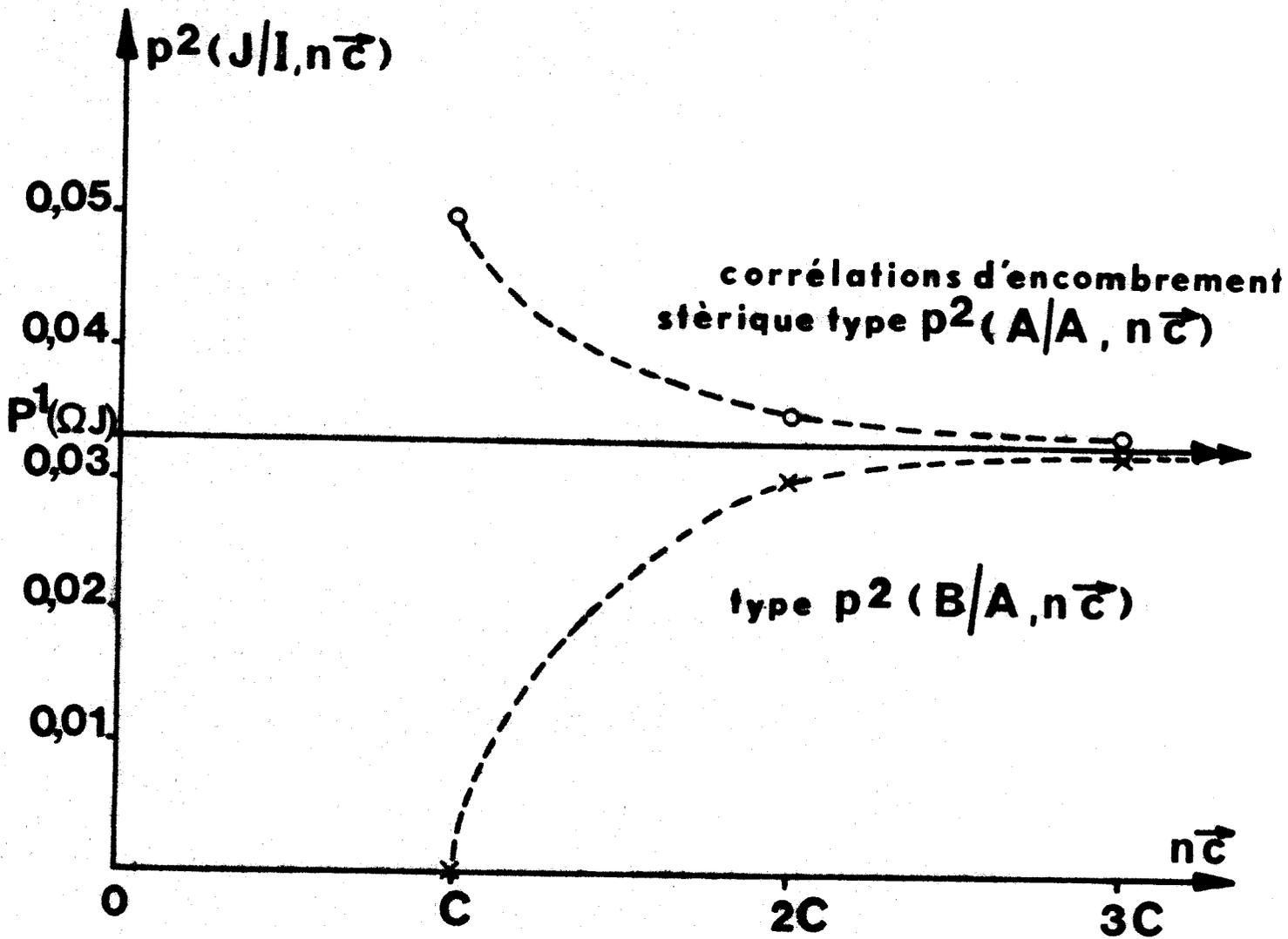


Figure ( II - 23 )

Exemple d'incompatibilité pour deux molécules trans situées respectivement en 000 et 001 quand elles amènent un atome d'azote en  $\frac{C}{2}$



- Figure II - 24 -



## Résultats

Les figures (II, 25, 26, 27) permettent de comparer le  $P g m$  expérimental et le pouvoir diffusant théorique tenant compte de la description précédente.

De façon générale, l'influence des corrélations d'empêchement stérique se traduit dans le calcul de (4) par une valeur fortement négative au voisinage du premier maximum de la fonction  $D(\vec{S})$ . Ceci a pour effet de reporter ce maximum à des valeurs de  $|\vec{S}|$  plus importantes.

L'effet des corrélations au delà de  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  est nul.

L'accord est assez bon suivant l'axe d'ordre (3) et peut donner lieu à des comparaisons d'ordre quantitatif.

Suivant l'axe d'ordre (2) le premier pic de  $D(\vec{S})$  est annihilé également mais les premiers maximums expérimentaux et théoriques ne coïncident pas parfaitement - le deuxième "anneau" est nettement marqué -

Suivant l'axe d'ordre (4) où la fonction  $D(\vec{S})$  présente un large pic couvrant le pic expérimental, l'effet des corrélations envisagées est peu sensible.

Ces écarts peuvent être expliqués par le fait que nous avons limité le calcul des corrélations aux 4<sup>e</sup> voisines et surtout que nous avons négligé celles-ci dans des directions autres que celles des axes d'ordre (4) du cube.

De plus les formes gauches ( $G_1$  et  $G_2$ ) de la molécule portent un moment dipolaire important ( $D = 3,9$  Debye (6)). Les interactions électrostatiques ne sont donc pas négligeables ; il faudrait en tenir compte pour un calcul complet des probabilités conditionnelles qui ont certainement de ce fait une portée plus longue.

Il faut rappeler d'autre part que l'expression de  $D(\vec{S})$  est fondée sur l'indépendance des vibrations et que les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes utilisées dans son calcul sont assez approximatives.

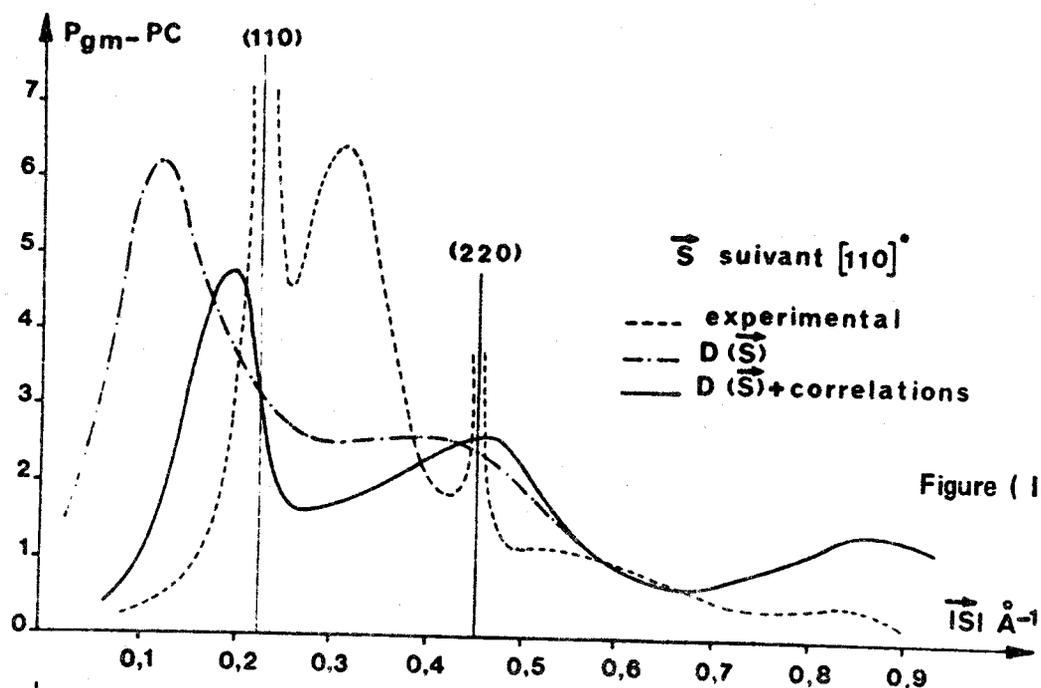


Figure ( II - 25 )

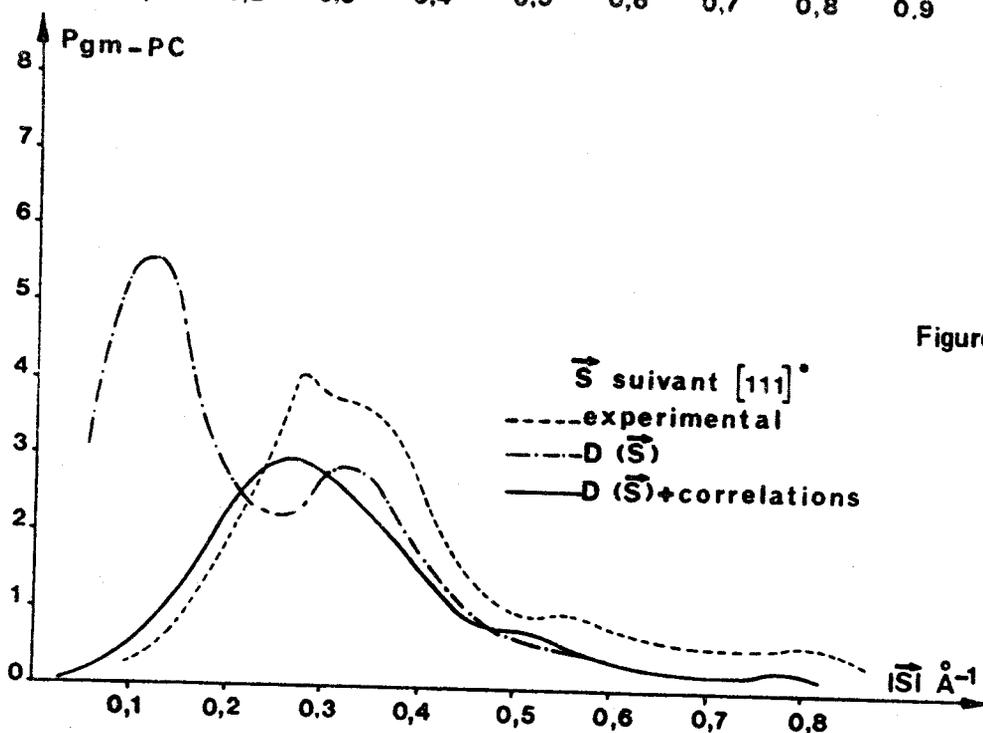


Figure ( II - 26 )

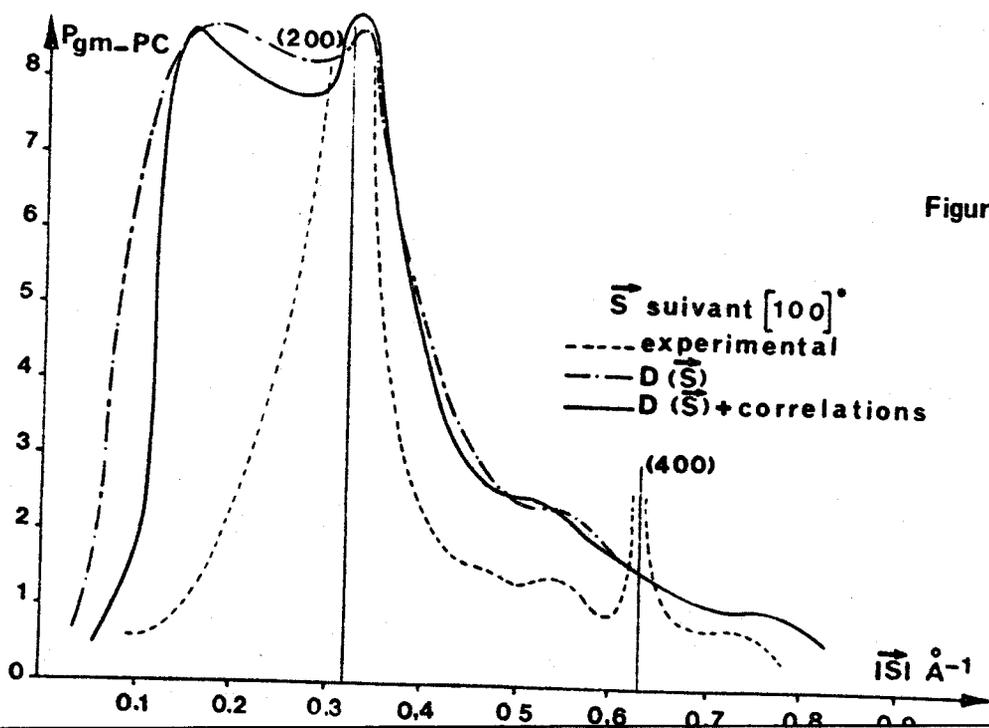


Figure ( II - 27 )



## CONCLUSION

La diffusion des rayons X aux angles moyens  $\left( \frac{0,5}{C} |\vec{S}| < \frac{3}{C} \right)$ , dans un cristal plastique, résulte de l'effet combiné de l'agitation thermique, du désordre et d'éventuelles corrélations locales.

Le problème de l'origine de cette diffusion pour le succinonitrile s'est posé lors de l'observation des clichés de Laue. Il apparaît une diffusion extrêmement intense et structurée, mais ne présentant pas un caractère aussi anisotrope que celui correspondant à des corrélations en chaîne.

Le raffinement de la structure avait révélé un désordre d'orientation et une forte agitation thermique. Nous avons donc, dans un premier temps essayé d'interpréter la diffusion uniquement à l'aide de ces données (fonction  $D(\vec{S})$ ). Ceci s'est avéré insuffisant pour l'interprétation dans le domaine des angles moyens.

Nous avons alors évalué partiellement l'effet des corrélations locales que l'on pouvait déduire immédiatement de l'analyse de la structure, c'est à dire d'origine stérique. L'accord entre expérience et théorie s'améliore. L'effet des corrélations locales dues au recouvrement de certaines configurations pour les molécules voisines, est alors d'annihiler le premier pic de la fonction  $D(\vec{S})$  et d'accentuer un maximum plus éloigné dans l'espace réciproque du cristal. Les positions des maximums sont alors satisfaisantes.

Cette étude corrobore les hypothèses faites sur la structure du succinonitrile et met en évidence l'importance des corrélations spatiales à très courte portée sur la diffusion des rayons X par un cristal plastique.

L'exemple que nous avons traité montre que dans un tel cas, il est utile d'étudier simultanément la diffraction et la diffusion.

En ce qui concerne le succinonitrile il serait intéressant maintenant de reprendre la structure en retranchant de l'intensité diffractée les valeurs de l'intensité diffusée sur les noeuds. Il faudrait alors affiner les facteurs de Debye - Waller à la fois sur la diffraction

et la diffusion d'origine purement thermique (D.F.T.) que l'on peut obtenir par différence. Une étude de la diffusion en fonction de la température serait donc utile.

Nous comptons poursuivre cette étude de façon systématique en insistant particulièrement sur la recherche d'un modèle mathématique plus élaboré permettant d'évaluer les probabilités conditionnelles pour des corrélations d'origines diverses, stériques et dipolaires pour le succinonitrile.

BIBLIOGRAPHIE - 1<sup>ère</sup> Partie.

- {1} J. FRENCKEL  
Acta physicochimica U.S.S.R.  
1935, 3, 23
- {2} L.M. AMZEL, L.N. BECKA  
J. Phys. Chem. Solids  
1969, 30 (3), 521
- {3} LENNARD - JONES et DEVONSHIRE  
Proc. Roy. Soc.  
1938, A 164, 317
- {4} FOWLER, GUGGENHEIM  
Statistical Mechanics  
Cambridge 1936
- {5} A.I. KITAIGORODSKY  
Organic Chem. Crystallo. - Consultants Bureau  
P.P. 24 et 113 - 115
- {6} G. GIACOMELLO, G. ILLUMINATI  
Gazz. Chim. Ital.,  
1945, 75, 246
- {7} W. NOWACKI  
Helv. Chim. Acta  
1945, 28, 1233
- {8} CHANG - WESTRUM  
J. Phys. Chem.  
1960, 64, 1547
- {9} Mc CALL, D.C. DOUGLASS  
J. Chem. Phys.  
1960, 33, 777
- {10} NORDMAN, D. SCHMITKONS  
Acta Cryst.  
1965, 18, 764.

- {11} B.W. LUCAS  
Thèse : "Diffraction of X Rays of Adamantane"  
Queen Mary College London 1965
- {12} R. STOCKMEYER, H.H. STILLER  
Phys. Stat. Sol.  
1967, 19, 781
- {13} R. STOCKMEYER  
Faraday - Discussion  
327 - 10 - 11 Septembre 1969  
L.B.M. Low 096 866
- {14} A.I. KITAIGORODSKY, K.V. MURSKAYA  
Soviet Physics - Crystallography  
1962, 6 n° 4, 408
- {15} LIQUORI, GIGLIO MAZZARELLA  
Nuovo Cimento  
1968, 558, 476
- {16} I. DONOHUE, S.H. GOODMAN  
Acta Cryst.  
1967, 22, 352
- {17} J.C. DAMIEN  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle  
Lille 1970
- {18} W.K. BRATTON, I. SZILARD  
J. Org. Chem.  
1970, 32 (6), 2019
- {19} R.G. SNYDER, J.A. SCHACHTSCHNEIDER  
Spectrochim. Acta  
1965, 21, 169
- {20} T. LUTY  
Acta Physica Polonica  
1971, A 40, 70
- {21} A.I. KITAIGORODSKY  
Fiz. tverd. Tela S.S.S.R.  
1965, 7 n° 2, 643

- BIBLIOGRAPHIE - 2<sup>ème</sup> Partie.

---

- {1} J.L. AMOROS, M. AMOROS  
Molecular Crystals : Their Transforms and Diffuse Scattering  
1968 J. Wiley and Sons, New York
- {2} A. GUINIER  
Théorie et Technique de la Radiocristallographie  
1964 - Dunod - Paris
- {3} G. FOURNET  
Thèse de Doctorat Es Sciences  
1950 Paris
- {4} B.T.M. WILLIS, G.S. PAWLEY  
Acta Crystallographica  
1970 A 26 254 - 260
- {5} C. FINBAK  
Arch. Math. Naturvidenskab  
1938 B 42 - I 71
- {6} C. FINBAK, VIERVOLL  
Struct. Reports.  
1942 9 338
- {7} W. LONGUEVILLE, H. FONTAINE, A. CHAPOTON  
J. Chim. Phys.  
1971 68, n° 3 436
- {8} J.G. BOWLES, AFOZI BEGUM, M.O. NORRIS  
Mol. Phys.  
1969 17 489
- {9} L. BOYER, R. VACHER, L. CECCHI, M. ADAM, P. BERGE  
Phys. Rev. Letters  
1971 26 1435
- {10} H. FONTAINE, W. LONGUEVILLE, F. WALLART  
Journal de Chim. Physique  
1971 n° 11 - 12 1593

- {11} H. FONTAINE, M. BEE  
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.  
1972 95 441 - 450
- {12} H. FONTAINE  
Thèse de Doctorat Es Sciences  
1973 Lille
- {13} COMES  
Thèse de Doctorat Es Sciences  
1969 Paris
- {14} G. DEPRez, H. FONTAINE  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist.  
1965 88 523
- {15} International Tables for X - Ray Crystallography  
Vol. III
- {16} COMPTON - ALLISON  
X - Ray in theory and experiments  
1935 - Mc Graw Hill, New-York.

TABLE DES MATIERES

- . . . . . -

- INTRODUCTION - .....	1
CHAPITRE I : TRANSITION ORDRE - DESORDRE DE ROTATION DANS L'ADAMANTANE .....	3
A - Modèle de Ising pour un cristal plastique .....	4
I - Modèle utilisé - Approximations .....	4
II - Variations des grandeurs de configuration à la tran- sition .....	10
Variation d'entropie .....	10
Coefficient de dilatation .....	11
B - Etude de la transition de l'Adamantane .....	13
I - Propriétés physiques de l'Adamantane .....	13
II - Etude des paramètres déterminant la transition de phase .....	15
a) calcul de l'énergie de réseau .....	15
b) calcul de l'énergie de réseau à partir de la cha- leur de sublimation .....	17
c) Etude numérique lors d'une dilatation .....	19
III - Discussion et utilisation des résultats dans le cadre d'un modèle de Ising .....	20
- CONCLUSION - .....	24
CHAPITRE II : DIFFUSION DES RAYONS X PAR LE SUCCINONITRILE .....	26
A - Formules générales de la Diffusion dans un cristal plas- tique .....	27

B - Etude de la diffusion des rayons X par le Succinonitrile ...	34
I - Structure du Succinonitrile .....	34
II - Aspect des diagrammes de rayons X .....	36
III - Partie expérimentale .....	38
1°) Dispositif de Mesure .....	38
2°) Les lames cristallines .....	39
3°) Exploration de l'espace réciproque .....	39
4°) Pouvoir diffusant du cristal .....	40
5°) Corrections .....	42
6°) Résultats .....	43
IV - Calcul du pouvoir diffusant correspondant au désordre et à l'agitation thermique .....	43
C - Effets des corrélations locales d'orientation sur la dif- fusion .....	46
I - Modèle simplifié .....	46
II - Corrélations d'encombrement stérique dans le Succinoni- trile .....	50
- CONCLUSION - .....	55

